Mat. med. 261º Duplos

CHEMISCHES APOTHEKERBUCH.

Werke des Professor Dr. Adolf Duflos.

Die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte, ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der in der Haushaltung, den Künsten und Gewerben benutzten chemischen Gifte. (Polizeilich-gerichtliche Chemie.) Zweite neu bearbeitete und wesentlich bereicherte Auflage. geh. Preis 2 Thlr.

Anweisung zur Prüfung chemischer Arzneimittel, als Leitfaden bei Visitation der Apotheken, wie bei Prüfung chemisch-pharmaceutischer Präparate überhaupt. Zum Handgebrauch für Aerzte, Physiker und Apotheker. Ein Anhang zu den verschiedenen Ausgaben des chemischen Apothekerbuches. Preis 15 Sgr.

Chemisches Apothekerbuch. Grössere Ausgabe. Theorie und Praxis der pharmaceutischen und analytischen Experimental-Chemie. Dritte vermehrte und verbesserte Ausgabe. Mit Berücksichtigung der neuesten Pharmakopöen. Vollständig in 2 Bänden. Geh. Preis 7 Thlr. 15 Sgr.

Pharmaceutische Chemie. Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches erster Theil apart. Dritte Ausgabe. Preis 4 Thlr. 15 Sgr.

Analytische Chemie. Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches zweiter Theil apart. Dritte Ausgabe. Preis 3 Thlr.

In diesem zweiten Bande des grösseren Werkes sind die chemisch-analytischen Arbeiten, als ein zusammenhängendes Ganze, speciell behandelt; den forensisch-chemischen Untersuchungen, welche für den Apotheker von so hohem Interesse, ist darin besondere Sorgfalt und Ausführlichkeit gewidmet; auch die beigegebenen chemischen Tabellen befriedigen das Bedürfniss des Pharmaceuten in genügender Weise.

An Duflos' analytische Chemie lehnen sich:

Hülfstabellen für den praktischen Cursus in der qualitativ-chemischen Analyse. Von Rudolf Büttner. 20 Sgr.

Die chemischen Arzneimittel und Gifte, ihre Eigenschaften, Erkennung, Prüfung und therapeutische Anwendung. Zweite vermehrte und verbesserte Ausgabe. Mit Berücksichtigung der neuesten Pharmakopöen. Auch unter dem Titel: Pharmacologische Chemie. Ein Handbuch für academische Vorlesungen und zum Gebrauche für praktische und gerichtliche Aerzte und Wundärzte. Preis 3 Thlr.

Anfangsgründe der Chemie. Anorganische und organische Chemie. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. 1 Thlr. 15 Sgr.

Anorganische Chemie, apart 25 Sgr. Organische Chemie, apart 20 Sgr.

Das wohlgetroffene Bildniss des Professor Dr. Duflos,

gez. von Löschke, lithogr. von Santer. Preis 22½ Sgr.

Ferdinand Hirt's Verlag in Breslau.

CHEMISCHES

APOTHEKERBUCH.

THEORIE UND PRAXIS

DER IN PHARMACEUTISCHEN LABORATORIEN VORKOMMENDEN

CHEMISCHEN ARBEITEN.

VON

PROF. Dr. ADOLF DUFLOS.

KLEINERE AUSGABE IN EINEM BANDE

IN VOELLIG NEUER BEARBEITUNG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

BRESLAU.

FERDINAND HIRT'S VERLAG.

1857.

92=D.

Das Recht der Uebertragung dieses Werkes in fremde Sprachen behält sich der Verleger vor.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik von F. Hendler in Alt-Friedland.

Druck
von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier von E. Kretzschmar in Leipzig.

SEINEM HOCHVEREHRTEN FREUNDE

HERRN

PROFESSOR DR. C. J. LOEWIG

ALS ZEICHEN DANKBARER HOCHACHTUNG

DER VERFASSER

VORWORT.

Die vorliegende, neue Bearbeitung der kleineren Ausgabe meines „Chemischen Apothekerbuches“ erstrebt die Erfüllung der doppelten Aufgabe: dem angehenden Pharmaceuten als Leitfaden bei seinen akademischen und Privat-Studien, dem praktischen Apotheker als Führer und Rathgeber bei seinen chemischen Arbeiten zu dienen.

In Berücksichtigung des ersteren Zweckes bin ich von der früher befolgten alphabetischen Anordnung des Materials abgegangen und habe eine mehr wissenschaftliche, systematische an deren Stelle treten lassen, wie sich diess aus dem ausführlichen Inhalts-Verzeichnisse am übersichtlichsten ergibt.

Im dritten Theile habe ich dem Abschnitt, welcher von der allgemeinen qualitativen Analyse auf trockenem Wege handelt, mit Benutzung von Plattner's klassischem Werke: „Die Probirkunst vor dem Löthrohre“ besondere Ausführlichkeit gewidmet, einerseits, weil wiederholte Uebungen in diesem Zweige der qualitativen Analyse dem Pharmaceuten nicht genug empfohlen werden können, dieselben auch andererseits

einen so geringen Aufwand an Hülfsmitteln und Materialien erfordern, dass er diese sich gewiss in allen Verhältnissen seiner pharmaceutischen Laufbahn mit leichter Mühe wird verschaffen können.

Aber auch in dem darauf folgenden, die qualitative Analyse auf nassem Wege behandelnden Abschnitt ist zu diesem Zweck ein Gang vorgeschrieben, welchen ich durch langjährige Erfahrung als einen den pharmaceutischen Bedürfnissen und Mitteln durchaus entsprechenden erprobt habe.

In Betreff der forensischen Ausmittelung der Gifte habe ich mich auf einzelne der wichtigsten Fälle beschränkt und, was das Ausführlichere anlangt, auf die 1846 unter dem Titel: „Die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte, ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen" in zweiter Ausgabe bei dem Verleger des Apothekerbuches erschienene polizeilich-gerichtliche Chemie verwiesen.

Breslau, am 2. Februar 1857.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichniss.

I.

Chemische Grundbegriffe.

§ 1—2. Definition und Gegenstand der Chemie S. 3.

§ 3—6. Die atmosphärische Luft. S. 4.

Der luftförmige Aggregatzustand. Gase und Dämpfe. Dichtigkeit der atmosphärischen Luft. Das Barometer. Absolutes Gewicht der atmosphärischen Luft. Deren Gemengtheile.

§ 7—20. Vom Sauerstoff. S. 7.

Vorkommen. Gewinnung. Eigenschaften. Oxydation. Das Verbrennen. Das Athmen. Das Verwesen. Mittelbare Oxydation. Desoxydation. Ersatz des Sauerstoffs. Mannigfaltigkeit der Oxydationsproducte. Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen und Sauerstoffsalze. Sättigungscapacität. Zersetzung der Salze. Einfache und zusammengesetzte Radicale. Gepaarte Säuren und gepaarte Basen.

§ 21—43. Vom Wasser S. 22.

Physikalische Verhältnisse des Wassers S. 22.

Verhalten des Wassers zur Wärme. Latente Wärme. Ueberschmelzung. Das Schmelzen. Krystallisation. Krystallsysteme. Dimorphie. Wärmecapacität. Specifische und relative Wärme. Calorimeter. Das Sieden. Das Verdampfen. Abhängigkeit des Siedepunkts vom Drucke. Papin'scher Topf. Leidenfrost'sches Phänomen. Ausdehnung des Wassers durch Wärmezuführung und Wärmeentziehung. Gewicht im Allgemeinen. Preuss. und französ. Maass und Gewicht. Specifisches Gewicht. Pyknometer. Aräometer. Hydrostatische Waage.

Chemische Verhältnisse des Wassers S. 44.

Zusammensetzung. Verbindungen. Hydratwasser. Krystallwasser. Das Wasser als Lösungsmittel. Kältemischungen. Gesättigte Lösungen. Verdrängung. Wechselzersetzung chemischer Verbindungen in wässeriger Lösung. Präcipitation. Filtration. Wasser und luftförmige Stoffe. Regenwasser, Flusswasser, Quellwasser, Mineralwasser. Destillirtes Wasser. Destillation im Allgemeinen. Sublimation. Das Wasser als Hilfsmittel chemischer Processe.

§ 44—46. Vom Wasserstoff. S. 64.

Vorkommen u. Gewinnung. Eigenschaften. Diffusion. Knallgas. Anwendung als Reductionsmittel.

§ 47—50. Von den Verbindungsverhältnissen der chemischen Elemente und deren Ausdrucksweise. S. 69.

Chemische Aequivalente.
Tabellarische Uebersicht derselben.
Feststellung der chemischen Aequivalente.
Thermische Aequivalente.
Elektrolytische Aequivalente.
Chemische Zeichenschrift.

§ 51. 52. Classification der chemichen Elemente S. 76.

§ 53. Allotropie und Isomerie. S. 81.

§ 54—56. Die Enstehung und Umwandelung zusammengesetzter Körper S. 83.

II.

Angewandte Chemie.

A. Ametalle.

§ 57. Fluor S. 91.
Fluorwasserstoffsäure.
Kieselfluorwasserstoffsäure.

§ 58—67. Schwefel S. 94.
Gereinigter Schwefel.
Schwefelmilch.
Schwefelbalsam.

Schwefelsäure S. 101.
Wasserleere Schwefelsäure.
Englische -
Reine -
Schwefelsäure-Salze.

Schwefelige Säure S. 107.
Unterschwefelsäure.
Unterschwefelige Säure.
Tri-, Tetra- und Pentathionsäure.

Schwefelwasserstoff S. 111.

§ 68. Selen S. 113.

§ 69. Tellur S. 113.

§ 70—79. Chlor S. 114.
Chlorwasser.
Chlorometrie.
Chlormetalle.
Chlor und organische Körper.
Chlorsauerstoffverbindungen.
Chlorschwefel.

Chlorwasserstoff S. 123.

§ 80. Brom S. 129.
Bromwasserstoff.
Brommetalle.
Bromsäure.

§ 81—83. Iod S. 131.
Iodstärke.
Iodstärkesyrup.
Iodwasserstoff.
Iodmetalle.
Iodsalze.
Iodsauerstoffverbindungen.
Iodschwefel.
Iod und Chlor.
Iod und Brom.

§ 84—90. Phosphor S. 139.
Farbloser Phosphor.
Rother Phosphor.
Aufsuchung von Phosphor in organischen Gemengen.
Phosphorwasserstoff.
Phosphoräther.
Phosphoröl.

Phosphorsäure S. 145.
Metaphosphorsäure.
Pyrophosphorsäure.
Officinelle Phosphorsäure.
Phosphorsäure-Salze.

§ 91. 92. Bor und Borsäure. S. 151.

§ 93. Kiesel und Kieselsäure. S. 153.

§ 94—193. Kohlenstoff . S. 154.
Vorkommen.
Erkennung und Bestimmung.
Mineralische Kohle (Graphit).
Vegetabilische Kohle.
Thierische Kohle.
Schwammkohle.
Chemische Verhältnisse des Kohlenstoffs.

Kohlensäure S. 164.
Kohlensäuregas.
Kohlensaures Wasser.
Kohlensäure-Salze.
Kohlensäurebestimmung.

Kohlenstoffsulfid S. 170.
Kohlenstoffsulfid-Salze.
Schwefelkohlenstoff - Schwefelwasserstoff.
Xanthogensäure.

Kohlenstoff und Chlor . . S. 171.
Kohlenstoffsesquichlorid.
Kohlenstoffbichlorid.

Kohlenstoff u. Wasserstoff S. 173.
Camphène.
Alkoholène.
Kohlenwasserstoffgase.
Kohlenwasserstoffradicale.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff S. 174.

Die Kohlenhydrate S. 174.

Die Zuckerarten S. 174.
Fruchtzucker.

Traubenzucker.
Rohrzucker.
Schleimzucker.
Milchzucker.
Glykoside.
(Mannazucker.)
(Wurzelzucker.)
(Eichelzucker.)
(Oelzucker.)

Die Gummiarten S. 183.

Die Stärkmehlarten . . . S. 184.

Dextrin.
Vorgang bei der Brotbereitung.
Lichenin.
Inulin.

Die Zellensubstanz S. 189.

Unterscheidung der verschiedenen organischen Faser.
Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle.
Collodium.
Korksubstanz.
Holzsubstanz.
Producte der trockenen Destillation des Holzes.

Die Pectinkörper S. 194.

Fruchtgelée's.

Die nichtflüchtigen Fettstoffe und Wachse S. 197.

Talg, Schmalz, Butter, Oel.
Die Verseifung.
Trocknende und nicht trocknende Oele.
Allgemeine und besondere Fette.
Deren nähere Zusammensetzung.
Die fetten Säuren.
Verschiedenartigkeit der Seifen.
Glycerin (Nitroglycerin).
Die Wachsarten.

Die flüchtigen Fettstoffe . S. 208.

Vorkommen, Entstehung und allgemeine Eigenschaften.
Sauerstofffreie ätherische Oele (Camphéne).
Sauerstoffhaltige ätherische Oele.
Campher und Camphoride.
Schwefelhaltige ätherische Oele (Allyl und Allylverbindungen, Rhodallin, Sinammin und Sinapolin).
Die Theere und ätherischen Brandöle (Steinöl, Kreosot, Phenol, Nitrophenolsäure).

Die Harze und Kautschuckstoffe. S. 221.

Weich- und Hartharze.
Gummiharze.
Balsame.
Brandharze.
Gemeiner Kautschuck.
Gutta-Perca.
Vulcanisirter Kautschuck.
Viscin (Vogelleim).

Die Alkohole, Aethere und diesen verwandte Körper. S. 226.

Holzalkohol.
Weinalkohol.
Fusel- oder Amylalkohol.
Alkoholsäuren. Aldehyd.
Alkoholéne. Oelbildendes Gas.
Holländische Flüssigkeit.
Sumpfgas. Aetherschwefelsäure.
Weinäther (Aether purus).
Methyläther. Amyläther.
Weinäthersalze.
Salpeter-Aether (Spiritus Aetheris nitrosi).
Essigäther. Ameisenäther.
Butteräther. Amylbaldrianäther.
Amylessigäther (Birnöl).
Schwefeläthyl.
Iodäthyl.
Chloräthyl. Arán'scher Aether.
Chloral. Chlorätherweingeist (Spiritus Aetheris chlorati).
Methylchlorür. Chloroform.
Methyl. Aethyl. Amyl.
Metallhaltige Aetherradicale.

Die organischen Säuren . . S. 257.

Oxalsäure S. 258.

Weinsäure S. 260.

Weinsäure-Salze.
Weinsäureanhydrid.
Brenzweinsäure.
Traubensäure.
Rechts- und links- drehende Säure.

Citronsäure S. 264.

Brenzcitronsäuren.

Aepfelsäure S. 265.

Brenzäpfelsäuren.

Milchsäure S. 267.

Milchsäureanhydrid.
Lactid.

Ameisensäure S. 269.

Ameisenspiritus.

Essigsäure S. 272.
Concentrirter Essig.
Eisessig.
Essigsäure-Salze.
Aceton.
Ketone.
Kakodyl.

Buttersäure S. 279.

Baldriansäure S. 281.
Baldrianaldehid.
Ananasäther.

Benzoësäure S. 284.
Phenyl oder Benzid.
Nitrobenzoësäure.
Benzoësäure-Salze.
Hippursäure.
Benzin oder Benzol.
Nitrobenzid (Essence de Mirban).
Zimmtsäure.

Bernsteinsäure S. 289.

Die Gerbstoffe S. 292.

Galläpfelgerbstoff S. 294.
Gallussäure.
Pyrogallussäure.

Eichengerbstoff S. 297.

Catechugerbstoff S. 297.
Catechusäure.
Brenzcatechusäure.

Kinogerbstoff S. 298.

Kaffeegerbstoff. S. 298.
Chlorogensäure.

§ 194—252. Stickstoff. . S. 299.
Vorkommen.
Gewinnung.
Erkennung.
Quantitative Bestimmung.
Chemisches Verhalten.

Stickstoff und Sauerstoff . S. 306.

Salpetersäure S. 306.
Nitroverbindungen.
Salpetersäure-Salze.

Rothe rauchende Salpetersäure S. 312.

Stickstoff und Wasserstoff S. 314.

Ammoniak und Ammonium. S. 314.
Ammoniumsalze.
Amide.
Nitrile.
Amidsäuren.

Aetzammoniakflüssigkeit. S. 318.

Geistiger Salmiakgeist . S. 321.

Kohlensaures Ammoniumoxyd. S. 322.

Essigsaures Ammoniumoxyd. S. 324.

Bernsteinsaures Ammoniumoxyd S. 325.

Schwefelammmonium . S. 326.
Ammonium-Sulfhydrat.
Flüchtige Schwefelleber.

Chlorammonium S. 328.

Iod- u. Bromammonium S. 330.

Gepaarte Ammoniakverbindungen oder organische Stickstoffbasen S. 331.
Vorkommen und allgemeines Verhalten.
Nähere Zusammensetzung.

Opium-Alkaloide S. 337.

Morphin S. 337.
Morphinsalze.
Essigsaures Morphin.
Schwefelsaures Morphin.
Salzsaures Morphin.

Codeïn S. 341.

Narkotin. S. 342.
Meconsäure.

Alkaloide der Strychnaceen. S. 344.

Strychnin S. 345.
Strychninsalze.
Salpetersaures Strychnin.
Essigsaures S.
Iodsaures S.
Schwefelsaures S.
Chlorwasserstoffsaures S.
Iodwasserstoffsaures S.

Brucin S. 349.
Kakotheln.

Chinaalkaloide S. 350.

Cinchonin. S. 351.
Cinchoninsalze.
Schwefelsaures C.
Chlorwasserstoffsaures C.

Chinin. S. 352.
Chininsalze.

Schwefelsaures C.
Chlorwasserstoffsaures C.
Baldriansaures C.
Gerbsaures C.
Chinoidin.
β Chinin.
Chinidin S. 359.
Chinidinsalze.
Schwefelsaures C.
Aricin.
(Chinasäure.)
(Chinagerbstoff.)
(Chinovin.)
Alkaloide aus Solaneen. S. 361.
Atropin S. 361.
Nicotin S. 363.
Alkaloide aus Colchicaceen und Ranunculaceen. S. 364.
Veratrin S. 364.
Colchicin S. 366.
Aconitin S. 367.
Kaffeïn und Theobromin S. 367.
Coniin und Conitrin S. 369.
Stickstoff und Kohlenstoff.
Cyan S. 371.
Cyanwasserstoff S. 373.
Blausäurehaltige destillirte Wässer S. 379.
Amygdalin.
Bittermandelöl.
Bittermandelwasser.
Cyansauerstoff S. 384.
Cyansäure.
Harnstoff.
Harnsäure.
Harnstein.
Guano.
Alloxan.
Die Säuren der Galle . . S. 388.
Chol- und Choleïnsäure.
Cholalsäure.
Gallenfarbstoff.
Ochsengalle (Fel Tauri inspissatum).

B. Metalle.

§ 253—284. Kalium S. 390.
Kaliumoxydhydrat S. 392.
Aetzkali.
Aetzkalilauge.
Tinctura kalina.
Kohlensaures Kali. S. 397.
Pottasche (Alkalimetrie).
Gereinigtes kohlensaures Kali.
Reines kohlensaures Kali.
Zweifachkohlensaures Kali. S. 402.
Schwefelsaures Kali S. 405.
Salpetersaures Kali S. 405.
Chlorsaures Kali S. 406.
Saures kleesaures Kali . . S. 408.
Saures weinsaures Kali . . S. 410.
Neutrales weinsaures Kali S. 412.
Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd S. 414.
Weinsaures Kali-Natron . S. 415.
Boraxweinstein S. 416.
Essigsaures Kali S. 417.
Schwefelkalium S. 418.
Schwefelleber.
Kaliumsulfhydrat.
Chlorkalium S. 421.
Bromkalium S. 421.
Iodkalium S. 423.
Cyankalium S. 426.
Kalium-Eisencyanür S. 428.
Wasserstoff-Eisencyanür.
Kalium-Eisencyanid S. 431.
Wasserstoff-Eisencyanid.
Nitro-Kalium-Eisencyanid.
Nitro-Natrium-Eisencyanid.
Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid.
Liebig's Cyankalium.
Rhodankalium S. 435.
§ 284—299. Natrium . . . S. 436.
Natriumoxyd.
Natriumoxydhydrat S. 437.
Aetznatronlauge.
Natronkalk.
Einfach - kohlensaures Natron. S. 438.
Zweifach - kohlensaures Natron. S. 440.
Schwefelsaures Natron . . S. 441.
Carlsbader Salz.
Phosphorsaures Natron . . S. 443.
Pyrophosphorsaures Natron.
Salpetersaures Natron . . . S. 446.
Chlorsaures Natron S. 447.
Chlornatron.

Borsaures Natron.......S. 449.
Essigsaures Natron.....S. 450.
Rothsalz.
Saures weinsaures Natron S. 452.
Chlornatrium..........S. 453.
Iodnatrium............S. 455.

§ 300. Lithium.........S. 455.
Lithiumoxyd.

§ 301. Baryum.........S. 456.
Baryumoxyd.
Bariumoxydhydrat.....S. 458.
Schwefelsaurer Baryt...S. 459.
Kohlensaurer Baryt.....S. 460.
Salpetersaurer Baryt....S. 460.
Chlorsaurer Baryt......S. 462.
Essigsaurer Baryt.......S. 463.
Chlorbaryum..........S. 464.
Schwefelbaryum.

310. 311. Strontium..S. 466.
Strontianhydrat.
Chlorstrontium.
Salpetersaurer Strontian.

§ 312—321. Calcium....S. 468
Calciumsalze.
Calciumoxyd..........S. 470.
Kalkwasser.
Kohlensaurer Kalk......S. 472.
Phosphorsaurer Kalk....S. 474.
Schwefelsaurer Kalk....S. 475.
Unterchlorigsaurer Kalk.S. 476.
Chlorkalkprüfung.
Chlorcalcium..........S. 479.
Schwefelcalcium.......S. 480.
Calciumsulfhydrat.

§ 322—326. Magnesium. S. 481.
Gebrannte Magnesia....S. 483.
Kohlensaure Magnesia...S. 484.
Schwefelsaure Magnesia.S. 486.

§ 327—329. Alumium...S. 487.
Alumiumoxyd.
Alumiumsalze.
Thonerde.............S. 490.
Alaun...............S. 492.
Concentrirter Alaun.

§ 330. Beryllium.......S. 494.
Beryllerde.

§ 331. Zirkonium.......S. 494.
Zirkonerde.

§ 332. Norium..........S. 494.
Norerde.

§ 333. Thorium........S. 495.
Thorerde.

§ 334. Yttrium. Terbium. Erbium...............S. 495.

§ 335. Cer. Lanthan. Didym. S. 495.

§ 336. Titan............S. 496.

§ 337. Tantal. Niob....S. 496.

§ 338—341. Chrom.....S. 497.
Chromsäure.
Chromsaures Kali.

§ 342. Vanadin.........S. 500.
Vanadinsäure.

§ 343. Uran............S. 501.
Uranoxyd.

§ 344. Mangan.........S. 502.
Manganerze.
Mangansalze.
Braunstein............S. 504.
Braunsteinprüfung.
Manganchlorür.........S. 508.
Schwefelsaures Manganoxydul. S. 509.
Kohlensaures Manganoxydul. S. 510.
Essigsaures Manganoxydul.
Baldriansaures Manganoxydul.
Uebermangansaures Kali. S. 511.
Titrirte Lösung.

§ 351—373. Eisen......S. 513.
Eisenerze.
Eisengewinnung.
Eisensauerstoffverbindungen.
Eisenbestimmung.
Eisenpulver.
Schwarzes Eisenoxydul. S. 520.
Eisenmohr nach Lemery.
Eisenmohr nach Wöhler.
Eisenoxydul-oxyd.
Eisenoxydhydrat.......S. 522.
Feuchtes Eisenoxydhydrat.
Trockenes Eisenoxydhydrat.
Schwefels. Eisenoxydul..S. 525.
Schwefelsaures Eisenoxyd S. 528.

Blaues phosphors. Eisen. S. 529.
Weisses phosphorsaures Eisenoxyd S. 529.
Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.
Essigsaure Eisenoxydflüssigkeit. S. 531.
Eisenweinstein S. 532.
Stahlkugeln.
Milchsaures Eisenoxydul. S. 535.
Eisenchlorür S. 536.
Eisenchlorürflüssigkeit.
Eisenchlorürtinctur.
Eisenchlorid S. 538.
Eisenchloridlösung.
Bestuscheff'sche Eisentinctur.
Eisensalmiak.
Iodeisen S. 542.
Iodeisensyrup.
Cyaneisen S. 543.
Berlinerblau.
Schwefeleisen S. 545.
Hydratisches Schwefeleisen.
§ 374–384. Zink S. 547.
Zinkerze.
Zinksalze.
Zinkoxyd S. 550.
Reines Zinkoxyd.
Unreine Zinkoxyde.
Schwefelsaures Zinkoxyd S. 553.
Zinkvitriol.
Essigsaures Zinkoxyd . . S. 557.
Baldriansaures Zinkoxyd. S. 557.
Chlorzink S. 558.
Cyan-Zink S. 560.
Cyan-Eisen-Zink S. 561.
§ 385. Kobalt S. 561.
Kobalterze.
Kobaltsalze.
§ 386. Nickel S. 562.
Nickelsalze.
Neusilber.
Käufliches Nickelmetall.
§ 387–393. Kupfer S. 564.
Kupfererze.
Kupfergewinnungsprocess.
Kupfersalze.
Kupferbestimmung.
Kupferoxyd S. 568.
Liquor antimiasmaticus.
Schwefelsaures Kupferoxyd. S. 569.
Blauer Vitriol.
Kupfersalmiak.
Essigsaures Kupferoxyd. S. 572.
Grünspahn.
Lapis divinus.
Arsenikalische Kupferfarben.
§ 394. 395. Cadmium . . . S. 575.
Cadmiumoxydsalze.
Schwefelsaures Cadmiumoxyd.
§ 396–401. Blei S. 576.
Bleierze.
Bleigewinnung.
Bleisauerstoffverbindungen.
Bleisalze.
Bleiglätte S. 579.
Mennige S. 580.
Bleiweiss S. 581.
Essigsaures Bleioxyd S. 582.
Bleiessig.
Bleiwasser.
§ 402. Wismuth S. 584.
Reinigung des Wismuths.
Wismuthlegirungen.
Wismuthoxyd.
Wismuthsalze.
Wismuthsäure.
Salpetersaures Wismuthoxyd. S. 587.
Baldriansaures Wismuthoxyd. S. 590.
§ 406–409. Zinn S. 591.
Zinnoxyd.
Zinnchlorür.
Zinnchlorid.
Zinnsäure.
§ 410. Wolfram S. 595.
§ 411–412. Molybdän . . S. 596.
Molybdänsäure.
Molybdänsaures Ammoniak.
§ 413–424. Antimon . . . S. 597.
Antimonerze.
Rohes Antimonmetall.
Reines Antimonmetall.
Antimonwasserstoff.
Betimmung.
Antimonige Säure S. 602.
Antimonsäure S. 605.
Antimonium diaphoreticum.
Nitrum stibiatum.

Antimonsaures Kali.
Antimonsäurehydrat.
Weinsaures Antimonoxyd - Kali. S. 610.
Chlorantimon..........S. 613.
Spiessglanzbutter.
Algarottpulver.
Antimoniges Sulfid......S. 615.
Schwarzes Schwefelantimon.
Spiessglanzsafran.
Spiessglanzleber.
Mineralkermes.
Antimonsulfid S. 621.
Schlippe'sches Salz.
Goldschwefel.
Spiessglanzseife.
Schwefelspiessglanzkalk.
§ 425—434. Arsen S. 626.
Vorkommen.
Erkennung im Allgemeinen.
Marsh'she Probe.
Bestimmung.
Arsenige Säure S. 630.
Arsenigsaure Salze.
Solutio Fowleri.
Aqua arsenicalis Harlessii.
Arsensäure............S. 636.
Arsensäuresalze.
Aqua arsenicalis Bietti.
- - Pearsonii.
Arsensaures Eisen.
Schwefelarsen S. 640.
Realgar.
Operment.
Reduction des Schwefelarsens.
Chlorarsen............S. 644.
Iodarsen S. 645.
§ 435. Osmium.........S. 646.
§ 436. Ruthenium S. 646.
§ 437. Rhodium.........S. 646.
§ 438. Iridium S. 647.
§ 439. Palladium.......S. 648.
Palladiumchlorür.
§ 440. Platin...........S. 649.
Platinchlorid.
Platinsalmiak.
Platinschwamm.
§ 441—445. Gold S. 651.
Vorkommen und Gewinnung.
Gemünztes Gold.
Reines Gold.
Goldpurpur.
Goldoxyd.
Knallgold.
Goldchlorid.
Chlorgoldsaures Chlornatrium.
Goldiodür.
Goldcyanür.
§ 446—452. Silber......S. 658.
Vorkommen und Gewinnung.
Gemünztes Silber.
Reines Silber.
Silberoxyd.
Berthollet'sches Knallsilber.
Bestimmung des Silbers.
Salpetersaures Silberoxyd S. 664.
Brugnatelli's Knallsilber.
Wirksamkeit als Reagens.
Titrirte Silberlösung.
Chlorsilber............S. 671.
Bromsilber............S. 673.
Iodsilber S. 674.
Cyansilber S. 675.
Cyansilber-Kalium.
§ 453—473. Quecksilber S. 676.
Vorkommen und Reinigung.
Eigenschaften.
Aethiopes.
Aqua mercurialis.
Mercurius praecipitatus per se.
Erkennung im Allgemeinen.
Quecksilbersauerstoffverbindungen................S. 680.
Verhalten gegen Reagentien.
Quecksilberoxyd.......S. 681.
Stickstoffquecksilber.
Salpetersaures Quecksilberoxyd. S. 684.
Knallquecksilber.
Quecksilberoxydul S. 685.
Mercurius solubilis Hahnemanni.
Salpetersaures Quecksilberoxydul S. 688.
Mercurius nitrosus.
Essigsaures Quecksilberoxydul. S. 689.
Phosphorsaures Quecksilberoxydul.
Weinsaures Quecksilberoxydul.
Quecksilberchlorid S. 690.
Alembrothsalz.
Weisses Präcipitat.

Quecksilberchlorür S. 697.
Mercurius cinereus Moscati.
- - Saunderi.
Quecksilberiodür S. 703.
Quecksilberiodür-iodid ..S. 705.
Quecksilberiodid S. 705.
Cyanquecksilber S. 706.
Paracyan.
Cyanquecksilber als Reagens.
Schwefelquecksilber S. 709.
Aethiops mineralis.
- antimonialis.
Zinnober.
Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.
(Solutio Donovani.)

III.

Chemische Analyse.

§ 474—475. Chemische Analyse im Allgemeinen...........S. 717.
§ 476—480. Chemische Analyse auf trockenem Wege...S. 719.
Das Löthrohr S. 719.
Die Löthrohrflamme S. 720.
Die Unterlagen bei Löthrohrversuchen S. 721.
Löthrohrreagentien S. 722.
Prüfung im Glaskolben ...S. 725.
- in d. offenen Röhre S. 727.
- auf der Kohle....S. 728.
- mit Soda S. 731.
- auf dem Platindraht S. 732.
- mit Soda S. 735.
- mit Borax S. 736.
- mit Phosphorsalz .S. 737.
- mit Kobaltlösung .S. 738.
§ 481—497. Chemische Analyse auf nassem Wege......S. 739.
Prüfung mit Wasser S. 740.
- - Reagenspapieren S. 741.
- - Chlorwasserstoffsäure S. 742.
- - Schwefelwasserstoff S. 749.
- - Schwefelammonium S. 756.
- - kohlensaurem Ammoniumoxyd S. 762.
- - phosphorsaurem Ammoniumoxyd S.763
- auf Alkalien S. 764.
Prüfung auf organische Säuren im Allgemeinen S.765
- mit salpetersaurem Baryt S. 766.
- - salpetersaurem Silberoxyd......S. 768.
- - schwefelsaurem Eisenoxydul....S. 770.
- - schwefelsaurem Eisenoxyd......S. 770.
- von in Wasser unlöslichen Körpern ..S. 771.
- metallischer Körper S. 775.
- auf trocknem Wege S. 775.
- auf nassem Wege S. 778.
§ 498—503. Gerichtlich-chemische Analyse S. 781.
Prüfung auf Metallgifte, mit Ausnahme von Quecksilber, S. 782.
Prüfung auf Quecksilber ..S. 789.
- - Mineralsäuren .S. 792.
- - Kleesäure, Weinsäure und Citronensäure S. 794.
- - Cyangifte S. 795.
- - giftige Alkaloide S. 796.

IV.

Chemische Tabellen.

I. Tabelle zur Vergleichung der Handelsgewichte verschiedener Länder mit dem Grammengewichte und dem preussischen Gewichte. S. 801.
II. Tabelle zur Vergleichung des Medicinalgewichts verschiedener Länder mit dem Grammengewichte S. 802.
III. Reductionstabelle der Aräometergrade von Baumé, Cartier und Beck auf specifische Gewichte bei 12½° C...................S. 803.
IV. Tabelle zur Bestimmung der Gewichtsprocente in einer alkoholischen Flüssigkeit nach dem spec. Gewichte derselben bei 15,55° C. nach Fownes S. 805.
V. Tabelle über das spec. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an $HOSO^3$ und an wasserfreier Schwefelsäure bei 15° C. nach Bineau S. 806.
VI. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Salpetersäure bei ver-

schiedenen specif. Gewichten bei 15,55° C. nach Ure.......S. 807.

VII. Tabelle über den Gehalt der wässerigen Chlorwasserstoffsäure an Chlor und an Chlorwasserstoff bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15,55° C. nach Ure.......S. 808.

VIII. Tabelle über den Gehalt der Aetznatronlösung an Natriumoxyd bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann S. 809.

IX. Tabelle über den Gehalt der Aetzkalilösung an Kaliumoxyd bei verschiedenen spec. Gew. bei 15° C. nach Tünnermann......S. 810.

X. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von kohlensaurem Kali an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann......S. 810.

XI. Tabelle über den Gehalt des wässerigen Salmiakgeistes an Ammoniak bei verschiedenen spec. Gewichten bei 14° C. nach Carius. S. 811.

XII. Tabelle über den Siedpunkt wässeriger Salzlösungen bei verschiedenem Salzgehalt nach Legrand (Gmelin's Handbuch I, S. 252) S. 812.

V.

Anhang.

Verbesserungen und Zusätze.

Fr. Wöhler's und Sainte-Claire Deville's neueste Erfahrungen über das Bor.............S. 813.

Berthelot's Theorie von der näheren Zusammensetzung der Neutralfette S. 813.

Wurtz's Aethylenoxyd und Glykol S. 814.

Gewinnung von Pyrogallussäure nach Liebig (Oxyphensäure im Holzessig) S. 814.

Pottasche aus Runkelrübenzuckermelasse ist reich an Natron. Deren Prüfung S. 815.

Darstellung von Cadmiumsalzen aus zinkreichem Cadmium.....S. 816.

Aufschliessung des Gelbbleierzes nach Wöhler S. 816.

Sach- und Namen-Register.

ERSTER THEIL.

CHEMISCHE GRUNDBEGRIFFE.

Chemische Grundbegriffe.

§ 1. Die **Chemie** ist ein Theil der allgemeinen Naturwissenschaft; sie hat zur Aufgabe, die verschiedenen Stoffe, welche die wägbare Grundlage unserer Erde und alles dessen, was damit im Zusammenhange steht, dem innern Wesen nach kennen zu lehren, zu diesem Zwecke die mannigfaltigen Veränderungen zu erforschen, welche diese Stoffe unter dem Einflusse sowohl der sogenannten Imponderabilien (Licht, Wärme und Elektricität), als auch der wechselseitigen Berührung erleiden, endlich die Verhältnisse und Gesetze zu ergründen, unter und nach welchen diese Veränderungen vor sich gehen. Definition und Gegenstand der Chemie.

§ 2. Je nach den besonderen Zwecken, welche man bei diesem Studium der irdischen Körper verfolgt, wird auch die Chemie mit besonderen näheren Bezeichnungen belegt. Als eine für sich bestehende Wissenschaft betrachtet, die das Ganze des chemischen Wissens umfasst und die chemischen Besonderheiten der Stoffe ohne Berücksichtigung einer ausserhalb der Wissenschaft liegenden Anwendung angiebt, führt sie den Namen der **reinen** oder auch **theoretischen Chemie**. Insofern aber einzelne Theile derselben dazu dienen, andere Wissenschaften aufzuhellen, wird sie **angewandte** oder **praktische Chemie** genannt, und es erhalten dann die einzelnen Theile die Namen **physikalische**, **mineralogische**, **physiologische**, **medicinische Chemie** u. s. w.

Pharmaceutische oder **pharmakalogische Chemie** nennt man sie, wenn die Körper, welche zur Betrachtung kommen, vorzugsweise solche sind, die entweder mittelbar oder unmittelbar zu Heilzwecken benutzt werden. Aufgabe der pharmaceut. Chemie.

Welche besonderen Zwecke man übrigens bei dem Studium der Chemie verfolge, immer ist es nothwendig, vor Allem die

chemischen und zum Theil auch die physikalischen Verhältnisse der Luft und des Wassers, als der wichtigsten unter den natürlichen Körpern, nach allen Seiten hin so viel wie möglich kennen zu lernen, insofern als diese Verhältnisse der wesentliche Mittelpunkt sind, um welchen alle wichtigeren, den Bestand des gegenwärtigen Zustandes der Dinge auf der Erde bedingenden, chemischen Vorgänge sich ordnen.

Die Luft und deren Bestandtheile.

Der luftförmige Aggregatzustand.

§ 3. Man bezeichnet mit dem Namen atmosphärische Luft oder auch Luft schlechthin die hohle durchsichtige Dunstkugel, welche unsere Erde umgiebt und vermöge ihrer Schwere deren Bewegungen theilt, mit derselben gleichsam nur einen Körper ausmachend. Die Luft ist der Repräsentant des luftförmigen Aggregatzustandes, welcher noch vielen anderen irdischen Stoffen eigenthümlich ist und dessen charakteristischeste Eigenthümlichkeit darin besteht, nach allen Seiten hin ausdehnsam zu sein, d. h. jeden gegebenen Raum nach allen Seiten hin zu erfüllen, mag die Menge des Körpers noch so klein und der Raum noch so gross sein.

Gase und Dämpfe.

Man unterscheidet unter den luftförmigen Körpern Gase und Dämpfe, und bezeichnet mit letzterem Namen gewöhnlich nur solche expansible Flüssigkeiten, deren Dichtigkeit bei unverändert bleibender Temperatur durch Vermehrung des Druckes keine Zunahme erleidet, insofern dadurch eine entsprechende Menge von dem Dampf tropfbar-flüssig wird, während bei den Gasen die Dichtigkeit in geradem Verhältnisse mit dem Drucke zunimmt, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen.

Manche Gase lassen sich durch hinreichend verstärkten Druck, durch Zusammenpressung, eben so auch durch starke Erkältung, durch Wärmeentziehung, noch leichter durch gleichzeitige Anwendung beider Mittel verflüssigen, und werden aus dem Grunde verflüssigbare oder auch unbeständige Gase genannt, zum Gegensatz solcher, bei denen eine solche Verflüssigung auch unter diesen Verhältnissen nicht eintritt und welche daher beständige Gase genannt werden. Zu den ersteren gehören unter anderen Chlorgas, Ammoniakgas, Chlorwasserstoffgas und Kohlensäuregas, zu den letzteren Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas.

Chlorgas wird bei 0° durch einen Druck von 6 Atmosphären und bei 12,5° C. durch einen Druck von $8\frac{1}{2}$ Atmosphären flüssig. Ammoniakgas wird bei + 11° C. durch einen Druck von 6 Atmosphären und bei — 40° unter gewöhnlichem Luftdruck flüssig. Chlorwasserstoffgas wird bei — 30° C. und einem Drucke von über 10 Atmosphären, Kohlensäuregas unter gewöhnlichem Luftdruck bei — 50° C., unter einem Drucke von 60 Atmosphären bei + $12\frac{1}{2}$° C. flüssig. (Niemann.)

§ 4. Die atmosphärische Luft ist nicht verflüssigbar; sie lässt sich, ohne jemals ihren luftförmigen Zustand zu verlieren, durch äussere Druckkräfte zusammendrücken, verdichten, und zwar steht, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, ihre Dichtigkeit im trockenen Zustande und bei unverändert bleibender Temperatur stets in geradem Verhältnisse zu dem Drucke, dem sie unterliegt, oder, mit anderen Worten: der Raum, den ein gegebenes Volum Luft einnimmt, ist um so kleiner, je grösser der darauf lastende Druck. Es müssen daher, die atmospärische Luft als ein Ganzes betrachtet, die unteren Schichten derselben dichter sein, d. h. in einem gegebenen Volum mehr wiegende Theile einschliessen, als die oberen, da erstere den Druck dieser letzteren zu ertragen haben. Am Spiegel des Meeres wird somit auf der Oberfläche der Erde die Atmosphäre am dichtesten sein. **Die Dichtigkeit der atmosphär. Luft ist abhängig von dem darauf lastenden Drucke.**

Man misst den Luftdruck und erkennt die Schwankungen, denen derselbe je nach der Höhe und Breite des Ortes und in Folge von Winden und anderen Ursachen unterworfen ist, mittelst des Barometers, d. h. durch die verschiedene Höhe der Quecksilbersäule, der jener Druck das Gleichgewicht hält. In Deutschland bei 45° Breite wird dieser am Spiegel des Meeres gewöhnlich zu 28 Pariser Zoll = 336 Par. Linien = 757,96 Millimeter angenommen und diese Höhe der Quecksilbersäule im Barometerrohr als normaler Barometerstand bezeichnet. — Da nun eine Quecksilbersäule von 28 Zoll Höhe und einem Quadratzoll Querschnitt sehr nahe 16 Pfund wiegt, so drückt im Niveau des Meeres die Atmosphäre jeden Quadratzoll der Erdoberfläche mit dem Gewicht von 16 Pfund; jeden Quadratfuss also mit dem Gewicht von 2304 Pfund. Die gesammte Oberfläche eines erwachsenen Menschen beträgt im Durchschnitt 12 Par. Quadratfuss, der gesammte Druck, den ein erwachsener Mensch zu tragen, wäre also 27,648 Pfund. **Das Barometer.**

§ 5. Das absolute Gewicht der wasser- und kohlensäurefreien Luft beträgt bei 0° und 28 Zoll Barometerstand für **Absolutes Gewicht der Luft.**

1 preuss. Cubikzoll 0,3799 preuss. Grane oder 0,02313 Grm.,
1 „ Cubikfuss 656,47 „ „ „ 39,980 „

1000 C.-C. wiegen nach den neuesten Wägungen von Regnault bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 1,2932 Grmm. Es ist folglich die Luft 770mal leichter als Wasser von + 4° und sehr nahe 10500mal leichter als Quecksilber von 0°. An Orten, welche über dem Meeresspiegel erhaben sind, beträgt das absolute Gewicht desselben Luftvolums natürlicherweise weniger, und zwar um so weniger, je höher der Ort, oder, was dasselbe ist, je niedriger der Barometerstand. An unterhalb des Meeresniveau gelegenen Orten, z. B. in tiefen Schachten, findet das umgekehrte Verhältniss stand. Ganz ähnlich verhält es sich mit allen

übrigen gasförmigen Körpern, daher es ganz unerlässlich ist, bei allen Bestimmungen des absoluten Gewichtes eines bestimmten Volums eines derartigen Stoffes den Barometerstand zu berücksichtigen.

Einfluss der Temperatur auf die Dichtigkeit der Körper.

Einen ähnlichen verändernden Einfluss auf das absolute Gewicht eines bestimmten Volums atmosphärischer Luft, überhaupt jeder Luftart, übt ausserdem auch die Temperatur-Zu- oder Abnahme aus. Es werden nämlich die luftförmigen Körper, wie die festen und flüssigen, durch Zuführung von Wärme, Erwärmung, ausgedehnt, und ziehen sich durch Hinwegnahme von Wärme, Abkühlung, zusammen, oder, mit anderen Worten, es sind in zwei gleich grossen Volumen atmosphärischer Luft von verschiedener Temperatur ungleiche Gewichtsmengen wiegender Theile enthalten. Zwischen den luftförmigen Körpern einerseits und den flüssigen und festen andererseits zeigt sich aber hierbei der wesentliche Unterschied, dass der Betrag der Ausdehnung zwischen gleichen Temperaturabständen für alle gasförmigen Stoffe derselbe, bei den übrigen dagegen je nach der Art verschieden ist. Es beträgt nämlich der Ausdehnungsbetrag der Gase für jeden Grad des 100theiligen Thermometers $^1/_{273}$ des Umfangs bei 0°. Es ist demnach die Grösse der Ausdehnung für alle Gase, innerhalb gewisser Grenzen, nicht allein eine und dieselbe, sondern auch eine gleichförmige, d. h. mit der Temperaturzunahme proportional fortschreitende, was in Betreff der tropfbar-flüssigen Körper nur bei dem Quecksilber innerhalb des Gefrier- und Siedepunkts des Wassers der Fall ist. Es beruht hierauf die Construction des Luftthermometers, und auf letzterem Umstande die des Quecksilberthermometers. Man hat nämlich ermittelt, dass das Quecksilber im Thermometerrohre beim Erwärmen vom Gefrierpunkte des Wassers bis zu dessen Siedepunkt sich um $^1/_{555}$ des Umfanges, den es bei 0° besass, ausdehnt, und dass die Ausdehnung, die es beim Eintauchen in eine Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Wasser von 0° und siedend heissem Wasser erleidet, genau die Hälfte von jener ist, die es beim Erwärmen von 0° bis 100° erlitt.

Die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei 0° und 28 Zoll Barometerstand wird als Maasstab zur Bestimmung der relativen Dichtigkeit der übrigen Luftarten unter ähnlichen äusseren Verhältnissen genommen und = 1 gesetzt.

Die Luft ist zusammengesetzt.

§ 6. Die irdischen Körper sind entweder durch und durch gleichartig, oder sie sind zerlegbar in Theile, welche unter einander und von dem Ganzen, woraus sie abgeschieden worden, chemisch verschieden sind. Die ersteren nennt man *einfache*, die letzteren *zusammengesetzte Körper*. Zu diesen letzteren gehört die Luft. Sie ist in mehrere Luftarten oder Gase trennbar, welche rücksichtlich ihrer gesammten physikalischen

und chemischen Eigenthümlichkeiten wesentlich von einander abweichen, daher auch mit besonderen Namen belegt werden, nämlich: Sauerstoffgas, Stickstoffgas, Kohlensäuregas, Ammoniakgas und Wasserdampf. Die beiden ersteren, Sauerstoffgas und Stickstoffgas, sind in ihren gegenseitigen Mengenverhältnissen am beständigsten, machen auch bei weitem den allergrössten Theil der Luft aus, durchschnittlich etwa 99%, und werden gewöhnlich aus diesem Grunde als die wesentlichen Gemengtheile der Luft bezeichnet, obwohl die übrigen für den Haushalt der Natur nicht minder wichtig und unentbehrlich sind. Das Gesammtgewicht der atmosphärischen Luft mag etwa 212 Trillionen Pfund betragen.

Vom Sauerstoffe.

§ 7. Das Sauerstoffgas ist derjenige Bestandtheil der atmosphärischen Luft, dem diese ihre Eigenschaft, das Feuer und das Athmen der Thiere zu unterhalten, verdankt, daher auch dessen Benennungen Feuerluft und Lebensluft. Es macht sehr nahe 21 Volumprocente oder 23 Gewichtsprocente von der Gesammtmenge der kohlensäure- und wasserfreien Luft aus, und 30 bis 32 Volumprocente von der im Fluss-, Regen- und Schneewasser aufgelösten Luft, wie man durch wiederholte sehr genaue eudiometrische Untersuchungen ermittelt hat. — In der atmosphärischen Luft ist der Sauerstoff nur als Gemengtheil enthalten, wie sich aus ihrem Verhalten zum Licht und zum Wasser, und überhaupt aus der Gesammtheit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ergiebt, welche in vollkommener Uebereinstimmung mit denen stehen, die man aus den bekannten Eigenschaften des Sauerstoffgases und Stickstoffgases für ein Gemeng aus diesen beiden in dem Verhältnisse von 21 : 79 dem Volum nach *a priori* ableiten würde, was aber durchaus nicht der Fall sein könnte, wenn beide chemisch mit einander verbunden wären. Der Sauerstoff findet sich ausserdem noch in unzähligen anderen irdischen Stoffen als chemischer Bestandtheil derselben vor, indem in der That Alles, was die Erdoberfläche bildet und bedeckt: Wasser, Mineralien, Pflanzen, Thiere und Menschen, diesen Stoff chemisch gebunden enthält, und zwar in so beträchtlicher Menge, dass man wohl annehmen kann, dass unsere Erde, soweit uns deren wägbare Bestandtheile bekannt sind, zum dritten Theil dem Gewicht nach aus Sauerstoff besteht. *Vorkommen des Sauerstoffs.*

Nichtsdestoweniger kennt man aber den Sauerstoff als einen Körper eigenthümlicher Art erst seit dem Jahre 1774. Priestley, Scheele und Lavoisier machten fast gleichzeitig und ganz unabhängig von einander diese wichtige Entdeckung. Ganz besonders war es aber Lavoisier (geb. 1743 und gest. unter Robespierre's Henkerbeil 1794), welcher die Beziehungen des *Wer ihn entdeckt.*

atmosphärischen Sauerstoffs zum Verbrennungs- und Athmungsprocesse richtig erkannte und auf diese Erkenntniss eine neue Theorie des Verbrennungsprocesses, überhaupt eine ganz neue Anschauungsweise der chemischen Vorgänge gründete, welche, weil sie der bis dahin herrschenden phlogistischen Lehre von Stahl entgegengesetzt war, mit dem Namen der antiphlogistischen bezeichnet wurde.

Gewinnung des Sauerstoffgases

§ 8. Zur Gewinnung von reinem Sauerstoffgase kann man sich nach dem Vorgange von Lavoisier des rothen Quecksilbers (Quecksilberoxyd) bedienen, mit geringeren Kosten aber des Braunsteins und des chlorsauren Kali's.

108 Gewichtstheile Quecksilberoxyd, ausgedrückt durch HgO, liefern 8 Gewichtstheile Sauerstoffgas oder, die Theile als Grane genommen, 19 Cub.-Zoll, also sehr nahe $\frac{1}{3}$ Preuss. Quart.

Der reinste Braunstein oder Manganhyperoxyd, ausgedrückt durch MnO^2 (= 27,6 + 16 = 43,6), giebt in der Glühhitze $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs ab und wird in Manganoxydoxydul, ausgedrückt durch MnO, Mn^2O^3, verwandelt, folglich

$$3MnO^2 = MnO, Mn^2O^3 + 2O,$$

d. h. die Aequivalentzahlen als Grane genommen, geben 130,8 Gr. reinsten Manganhyperoxyds, in der Glühhitze 16 Gr. = 38 Cub.-Zoll Sauerstoffgas.

Dasselbe Manganhyperoxyd giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die Hälfte seines Sauerstoffs ($18\frac{1}{3}$ Proc.) ab und wird zu schwefelsaurem Manganoxydul ($MnO\ SO^3$), folglich:

$$\overbrace{MnO^2}^{43,6} + HO\,SO^3 = MnO\,SO^3 + HO + O,$$

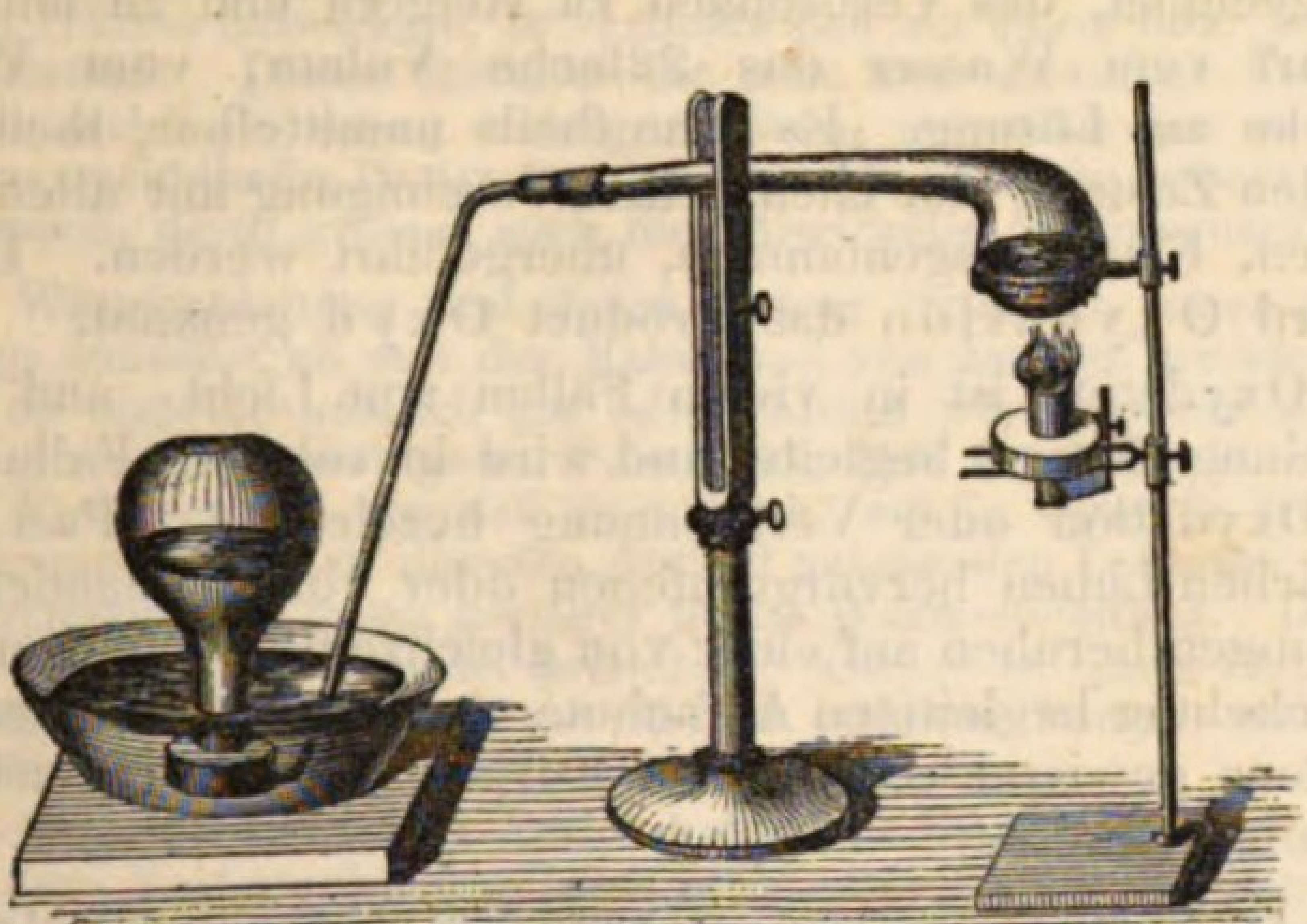
d. h. es liefern in dieser Weise behandelt 43,6 Gr. Manganhyperoxyd 8 Gr. = 19 C.-Zoll Sauerstoffgas.

aus chlorsaurem Kali

Das chlorsaure Kali, ausgedrückt durch $KO\ ClO^5$ (= 47,2 + 75,5 = 122,7), giebt in der Hitze (352° C. und darüber) allen Sauerstoff ab und wird zu Chlorkalium (= KCl = 74,7), folglich liefern, obige Zahlen als Grane genommen, 122,7 Gran reines chlorsaures Kali 48 Gr. oder sehr nahe 114 C.-Zoll Sauerstoffgas, 1 Unze demnach 450 C.-Zoll oder 7 Preuss. Quart.

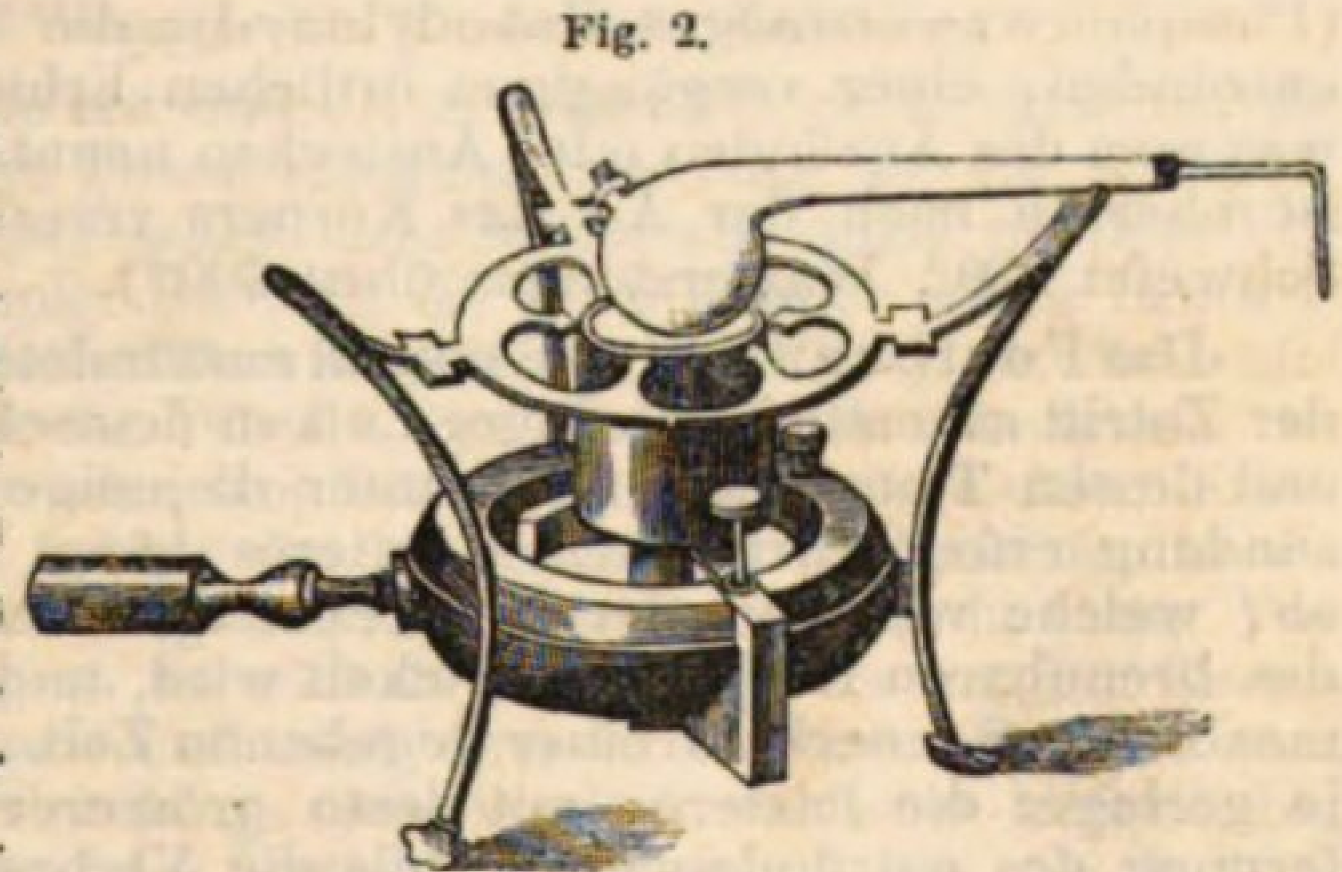
In pharmaceutischen Laboratorien wird man zur Bereitung von Sauerstoffgas stets am zweckmässigsten des chlorsauren Kali's sich bedienen. Bei Anwendung von nur 160 — 200 Granen chlorsaurem Kali kann die Operation in einer kleinen Glasretorte über der Weingeistlampe (Fig. 1, pag. 9) vorgenommen werden. Grössere Mengen behandelt man am besten in einer kleinen tubulirten Porcellanretorte über Kohlenfeuer oder einer grösseren Weingeistlampe (Fig. 2, pag. 9), mischt aber das Salz vorher mit seinem gleichen Volum grob gepulverten Braunstein und er-

Fig. I.



in pharmaceutischen Laboratorien.

Fig. 2.



hitzt allmälig bis zum Glühen. Die Gasentwikkelung beginnt in letzterem Falle sehr bald und ist in kurzer Zeit vollendet. Man nimmt das Abzugsrohr, welches aus zwei mittelst eines Cautschukrohrs mit einander verbundenen Stücken zusammengesetzt ist, aus dem Wasser heraus, indem man wohl darauf achtet, dass nichts davon in die Retorte zurückfliesse, und lässt die letztere langsam erkalten. Nachdem dies geschehen, kann der darin befindliche Rückstand (ein Gemeng aus Chlorkalium und Braunstein) mittelst eines starken eisernen Drahtes leicht herausgeschafft werden. Der Zusatz von Braunstein bei dieser letzteren Operation hat nur zum Zweck, durch Vervielfältigung der Berührungspunkte die Gasentwickelung zu erleichtern und die Bildung einer zusammenhängenden Kruste von Chlorkalium zu verhindern.

§ 9. Das Sauerstoffgas ist farblos, daher unsichtbar, geruchlos, geschmacklos, nicht verflüssigbar, schwerer als atmosphärische Luft in dem Verhältnisse von 110563 : 100000. 100 Preuss. Cub.-Zoll wiegen bei 0° und 28 Zoll Barometerstand 42 Grane, 1 Cub.-Fuss 726 Grane. Ein Litre (1000 Cub.-Centimeter) wiegt bei 760^{mm} Barometerstand und bei 0° Temperatur 1,4298 Grmm. Es wird weder durch saure noch durch alkalische Flüssigkeiten Eigenschaften des Sauerstoffgases.

fixirt, es ist nicht brennbar, aber mehr als irgend eine andere Luftart geeignet, das Verbrennen zu steigern und zu unterhalten. Es bedarf vom Wasser das 22fache Volum, vom Weingeist das 6fache zur Lösung. Es kann theils unmittelbar, theils mittelbar in den Zustand der chemischen Vereinigung mit allen übrigen Elementen, Fluor ausgenommen, übergeführt werden. Der Vorgang wird **Oxydation** das Product **Oxyd** genannt.

Feurige Oxydation;

Die Oxydation ist in vielen Fällen von Licht- und Wärmeentwickelung (Feuer) begleitet und wird in solchem Falle als eine feurige Oxydation oder Verbrennung bezeichnet. Fast alle im gewöhnlichen Leben hervorgerufenen oder vorkommenden Feuererscheinungen beruhen auf einer von gleichzeitiger Licht- und Wärmeentwickelung begleiteten Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff seitens gewisser oxydirbarer Körper, die darum auch brennbar genannt werden.

Beim Verbrennungsprocesse sind besonders näher in Betracht zu ziehen:

Das **Entzünden**: nur wenige unter den brennbaren Körpern fangen, sobald sie mit der sauerstoffhaltigen Luft in Berührung kommen, Feuer (Phosphorwasserstoffgas, Kakodyloxyd); die Mehrzahl bedarf, um sich zu entzünden, einer vorgängigen örtlichen Erhitzung, welche eben das ist, was man das Anzünden oder Anstecken nennt. Der Grad dieser Erhitzung ist aber je nach der Art des Körpers verschieden (Phosphor 55 — 60°, Schwefel 300°, Wasserstoffgas über 600°).

Das **Fortbrennen**: ein einmal entzündeter Körper brennt fort, so lange der Zutritt sauerstoffgashaltiger Luft zu demselben nicht unterbrochen wird, und dessen Temperatur nicht unter diejenige herabsinkt, welche zur Entzündung erforderlich war. Letzteres hängt aber von der Wärmemenge ab, welche während der Verbrennung einer gegebenen Gewichtsmenge des brennbaren Körpers entwickelt wird, und von dem Betrage der Wärmeableitung innerhalb einer gegebenen Zeit. Je grösser die erstere, und je geringer die letztere, mit desto grösserer Intensität dauert nach Entfernung des entzündenden Mittels die Verbrennung fort.

wovon die dabei entwickelte Wärmemenge abhängt.

Die Wärmequantität, welche gleiche Mengen verschiedener brennbarer Körper bei der Verbrennung entwickeln, ist nämlich für verschiedene Körper eine ungleiche; sie steht in geradem Verhältnisse zu der dabei verzehrten Sauerstoffmenge, welche ebenfalls für verschiedene Körper eine verschiedene ist. So z. B. erfordern 100 Wasserstoff 800; 100 Kohle 266; 100 Weingeist 208; 100 Aether 260 Sauerstoff zur Verbrennung, und in nahe gleicher Beziehung zu einander stehen in der That die dabei frei werdenden Wärmemengen. Dies wurde auf die Weise ermittelt, dass man die Verbrennung innerhalb eines mit Eis von 0° Temperatur umgebenen Raumes vor sich gehen liess. Das Eis absorbirt die frei werdende Wärme und verwandelt sich in Wasser von gleicher Temperatur. Da man nun durch anderweitige Versuche kennen gelernt hat, dass 1 Pfund Eis von 0°, um in Wasser von derselben Temperatur verwandelt zu werden, 75 Wärmeeinheiten bedarf, so lässt sich aus der Quantität geschmolzenen Eises sehr leicht die Wärmemenge berechnen, welche die Schmelzung veranlasste. Man hatte auf diese Weise gefunden, dass 1 Pfund Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff, Kohle, Weingeist, Aether die Entwickelung von sehr nahe derselben Quantität Wärme hervorrief, nämlich durchschnittlich so viel, als zum Schmelzen von 40 Pfund Eis von 0° erforderlich war, also $40 \times 75 = 3000$ Wärmeeinheiten, wie verschieden auch die hierbei verbrannten Quantitäten jener Stoffe waren; denn

diese letzteren betragen dem Obigen zufolge 0,125; 0,375; 0,480 und 0,385 Pfund; man zog daraus den Schluss, dass dieselbe Menge Sauerstoff gleichviel Wärme entwickele, er verbinde sich mit dieser oder jener brennbaren Substanz. Dieses Resultat hat sich nun allerdings bei weiteren Versuchen nicht als streng richtig ergeben, jedenfalls hat es sich aber als eine unzweifelhafte Thatsache herausgestellt, dass je grösser der Sauerstoffverbrauch, desto grösser auch die entwickelte Wärmequantität ist.

Die Wärmeableitung und deren Betrag innerhalb einer gegebenen Zeit hängt zunächst ab von der Masse und von der Art der nächsten Umgebung, ob dieselbe nämlich gut oder schlecht wärmeleitend ist, und von dem grösseren oder geringeren Sauerstoffgehalt der Luft, innerhalb welcher die Verbrennung vor sich geht, d. h. mit je weniger fremden, an der Verbrennung keinen directen Antheil nehmenden Luftarten das Sauerstoffgas gemengt ist, desto geringer ist die Wärmeableitung. Daher auch das viel lebhaftere Verbrennen brennbarer Körper in einem Strome reinen Sauerstoffgases oder in einem mit diesem erfüllten Raume, und die hohe Temperatur solcher Feuerstätte.

Das Auslöschen: Das Auslöschen eines brennenden Körpers kann, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, sowohl durch Absperren des Luftzuges, als auch durch Abkühlen bewerkstelligt werden. Auf letzterem Umstande beruht das Ausblasen brennender Körper und im Wesentlichen die Wirksamkeit der Davy'schen Sicherheitslampe, und auf beiden zugleich die Wirksamkeit des Wassers als Feuerlöschmittel.

Das Glühen, die Flamme und deren Leuchtkraft. Das bei der Verbrennung sich einstellende Feuer erscheint entweder als ein Glühen, wenn der verbrennende Körper selbst nicht luftförmig, auch vor dem Verbrennen selbst nicht luftförmig wird (z. B. Eisen), oder als Flamme, wenn er sich zuvor in Gas oder Dampf verwandelt (Phosphor, Schwefel, Zink). Im ersten Falle tritt die Wärme, welche da sich entwickelt, wo das Sauerstoffgas den festen oder tropfbaren Körper, wie Kohle, Eisen, berührt, in diesen über und erhitzt ihn bis zum Glühen. Hat der brennbare Körper Luftform, es sei ursprünglich oder in Folge der zum Verbrennen nöthigen Erhitzung, so entwickelt sich das Feuer an der Grenze zwischen der sauerstoffhaltigen Luft und dem brennbaren Dampfe, und häuft sich in der neuen Verbindung, wie in dem zunächst befindlichen Theile des verbrennenden und des brennbaren Gases an, und das dadurch bewirkte Glühen der luftförmigen Flüssigkeit stellt sich eben als Flamme dar. Die Helligkeit oder Leuchtkraft der Flamme hängt jedoch nicht blos von ihrem Hitzegrade ab, sondern zugleich davon, ob sie feste Theilchen enthält, welche, bis zum Glühen erhitzt, das Licht ausstrahlen. Eine Flamme, welche keine solche Theilchen enthält, leuchtet schwach, auch wenn sie einen sehr hohen Hitzgrad besitzt (Wasserstoffgas); aber bei den Flammen, innerhalb welcher feste Theilchen schwimmen, nimmt die Leuchtkraft zu mit dem Hitzgrade, durch welchen die Theilchen glühend werden. Die in der Flamme befindlichen festen Theilchen entstehen theils aus der Verbindung des brennbaren Stoffs (z. B. beim Phosphor und Zink) mit dem Sauerstoff; theils bestehen sie, wie bei unseren gewöhnlichen Leuchtmaterialien, aus Kohlenstoff, der aus der vergasten Kohlenstoffverbindung durch die Hitze der verbrennenden Umgebung im Innern als Russ ausgeschieden wird. Hält man innerhalb einer schwach glühenden, aber sehr heissen Flamme einen spiralförmig gewundenen feinen Platindraht oder Amianth, so werden diese weissglühend und starkleuchtend.

Verbrennung mit oder ohne Flamme.

Die Farbe des Lichts. Die Farbe des von glühenden Körpern ausströmenden Lichtes hängt theils von der Temperatur, theils von der Art des Körpers ab. — Schwach glühende Kohlen leuchten dunkelroth (Kirschrothglühhitze), stärker glühende gelbroth (Hellrothglühhitze); hier-

Farbige Flamme.

auf folgt Glühen mit gelbem Lichte (schwache Weissglühhitze), dann mit gelbweissem, dann mit grünlichweissem, dann mit bläulichweissem höchst blendendem Lichte (starke Weissglühhitze). — Borsäure färbt die Flammen brennender Körper, innerhalb welcher sie sich verflüchtigt, grün, eben so Baryum und Kupfer; Strontium und Lithium färben roth, Kalium färbt violett, Natrium gelb. Hieranf beruht die Anwendung dieser und anderer Materialien in der Lustfeuerwerkerei und die Benutzung dieser Erscheinungen zur Erkennung der betreffenden Körper in Verbindungen.

Dunkele Oxydation.

§ 10. Wenn die Sauerstoffaufnahme seitens oxydirbarer Körper langsam oder innerhalb eines weiten Raumes vor sich geht, so findet keine Feuererscheinung, sondern nur eine dunkele Oxydation statt. Dahin gehören z. B. der Athmungs-, Verwesungs- und der gewöhnliche Bleichprocess.

Der Athmungsprocess der Menschen und Thiere besteht im Wesentlichen zunächst in einer, mittelst besonderer Organe (Lungen, Kiemen) bewirkten Aufnahme von sauerstoffreicher und kohlensäurearmer Luft und Abgabe einer sauerstoffärmeren und kohlensäurereicheren Luft. Beim Menschen enthält die ausgeathmete Luft im Mittel 16 Proc. Sauerstoff, also 5 Proc. weniger als die eingeathmete, dagegen im Mittel $4\frac{1}{2}$ Proc. Kohlensäure, während die eingeathmete höchstens $\frac{1}{10}$ Proc. davon enthielt. Es hat also im Innern eine Oxydation stattgefunden, als deren wesentliches Endresultat die ausgeathmete Kohlensäure und die höhere Temperatur des thierischen Körpers sich kundgeben. Es stellt sich somit der Sauerstoff als die wesentliche Quelle sowohl der ausserorganischen als der organischen irdischen Wärme dar.

Betrag des Sauerstoffverbrauchs beim Athmen.

Nach Versuchen, welche mit grosser Sorgfalt angestellt wurden, verzehrt ein erwachsener Mann im nicht angestrengten Zustande in gemässigten Klimaten binnen 24 Stunden durchschnittlich 51 Loth Sauerstoffgas, durch dessen Uebergang in den Zustand der chemischen Vereinigung mit Bestandtheilen des thierischen Körpers, den oben mitgetheilten Erfahrungen gemäss, die Entwickelung von nahe 4800 Wärmeeinheiten (75×64) veranlasst wird. Auf die Volumquantität der von einem und demselben Individuum unter denselben körperlichen Verhältnissen eingeathmeten Luft kann die Verschiedenheit der äusseren Temperatur keinen verändernden Einfluss ausüben, wohl aber auf die Gewichtsquantität, da durch Temperaturerniedrigung die Luft an Dichtigkeit zunimmt und erfahrungsgemäss z. B. in 273 C.-Zoll Luft von — 10° Temperatur $^{20}/_{273}$ mehr an wiegenden Theilen enthalten ist, als in Luft von + 10°. Hieraus folgt, dass der Mensch im Winter oder in kalten Klimaten innerhalb einer gegebenen Zeit dem Gewichte nach mehr Luft, daher auch mehr Sauerstoffgas einathmet, endlich, da die Menge des im Respirationsprocesse verschwindenden Sauerstoffes im Verhältniss steht zu der Gewichtsmenge des in einem gegebenen Luftvolum enthaltenen Sauerstoffgases, auch mehr Sauerstoff verzehrt als im Sommer oder in warmen Klimaten. So fand Baral, dass er bei einer Temperatur von 0,54° in der Stunde 13,2 Gramme oxydirten Kohlenstoff ausathmete, im Sommer dagegen bei einer Temperatur von + 20,18° nur 10,1 Grm. Diese Thatsachen erklären aber zur Genüge das Sichgleichbleiben der Temperatur des menschlichen Körpers unter so sehr verschiedenen äusseren Temperaturverhältnissen, nicht minder aber auch den oftmals erstaunlichen Appetit der Bewohner der Polarländer, denn es steht die Menge der Nahrungsmittel in directem Verhältnisse zu der Menge des verzehrten Sauerstoffes und

somit auch zu der Wärme, welche der Körper nach Aussen verliert. Die grössere Genügsamkeit der Bewohner eines tropischen Klima's kann daher nicht als Folge einer feineren Sitte, sondern einer, vom Willen unabhängigen, durch die äusseren Verhältnisse bedingten Naturnothwendigkeit angesehen werden.

Was man unter Verwesung versteht.

Verwesung nennt man den Vorgang, durch welchen bei gewöhnlicher Temperatur vegetabilische und thierische Ueberreste unter Vermittelung der atmosphärischen Feuchtigkeit durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wesentlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt und so zum Verschwinden gebracht werden. Sie ist also eine langsame Verbrennung bei niederer Temperatur und ohne Feuererscheinung. Der Bleichprocess und der Essigbildungsprocess sind specielle Vorgänge dieser Art.

Ein dunkeler Oxydationsprocess kann übrigens unter günstigen äusseren Umständen zu einem feurigen sich steigern, wodurch die sogenannten Selbstentzündungen entstehen, so beim Phosphor, beim Kohlenpulver, bei mit fetten Oelen durchdrungenen porösen brennbaren Stoffen, bei den vorzugsweise so genannten pyrophorischen Substanzen (durch Wasserstoffgas reducirtes Eisenoxyd, die bleiischen und schwefelkaliumhaltigen Pyrophore). Auch die Wirksamkeit der sogenannten Glühlampe, der Platinazündmaschine beruht zum Theil auf derselben Thatsache.

Wärmeentwickelung begleitet jeden chemischen Vorgang.

Es ist übrigens keine ausschliessliche Eigenthümlichkeit des Sauerstoffes, bei seiner chemischen Vereinigung mit oxydirbaren Körpern Wärme allein, oder Wärme und Licht zu entwickeln, sondern es ist dies eine Erscheinung, welche überhaupt jede zwischen zwei ungleichartigen Körpern vor sich gehende chemische Action begleitet (Antimon und Chlor, Natrium und Quecksilber, Kalk und Wasser), daher gilt auch die Thatsache, dass 77 Theile Stickstoff- und 23 Theile Sauerstoffgas mit einander zu einer, in Bezug auf chemische und physikalische Eigenthümlichkeiten mit wasser- und kohlensäurefreier Luft vollkommen identischen Mischung sich mischen lassen, ohne dass dabei die geringste Wärmeentwickelung wahrnehmbar werde, mit als Beweis, dass in der atmosphärischen Luft die beiden genannten Stoffe nicht chemisch gebunden enthalten sind, oder, mit anderen Worten, dass die Grundlage der atmosphärischen Luft keine chemische Verbindung sei.

Gleichwie übrigens der Uebergang von Sauerstoff in den Zustand der chemischen Vereinigung mit anderen Körpern durch Erwärmung befördert wird, in den meisten Fällen sogar durch Vorerwärmung eingeleitet werden muss, eben so auch bei anderen Elementen. Ueberhaupt kann als Regel angenommen werden, dass im Allgemeinen jede chemische Action zwischen ungleichartigen Körpern durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, allerdings immer innerhalb gewisser Grenzen.

Quecksilber ist unterhalb seines Siedepunktes ohne Wirkung auf die Luft; innerhalb sauerstoffhaltiger Luft bis 360° erhitzt, verwandelt es sich in Quecksilberoxyd, welches bei 400° und darüber wieder in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Hieraus folgt aber umgekehrt, dass, je niedriger die Temperatur, die Körper desto weniger geneigt sind, chemisch auf einander einzuwirken. In der That ist es auch durch Versuche bestätigt, dass durch sehr starke Erkältungen (— 80 bis — 90° mittelst eines Breies aus starrer Kohlensäure und Aether) die kräftigsten chemischen Actionen aufgehoben werden, wie z. B. zwischen Chlor einerseits und Phosphor, Antimon, Arsen anderseits.

Unvollkommene Oxydation.

§ 11. Die Sauerstoffquantität, welche ein oxydirbarer Körper bei seiner Oxydation aufnimmt, ist übrigens nicht immer dieselbe auch bei einem und demselben Körper, sondern beträgt bald mehr, bald weniger, je nach den Verhältnissen, unter denen die Oxydation vor sich geht. Daher die Bezeichnung vollkommene und unvollkommene Oxydationsprodukte. In niederer Temperatur und eben so bei beschränktem oder mehr oder weniger gehemmtem Luftzutritte, sind die Produkte sehr häufig sauerstoffärmer, daher auch ganz anderer Art, als bei hoher Temperatur und vorhandenem Ueberfluss an Sauerstoff. So entstehen bei der Verbrennung organischer Substanzen bei beschränktem Luftzutritte, bei der Verrussung, verschiedene brenzliche, empyreumatische, Producte, unter anderen der sogenannte Kohlendunst, der Brenzessig, die Theere; bei der langsamen, nicht feurigen Oxydation des Phosphors entsteht neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure; bei der langsamen, nicht feurigen Oxydation des Weingeistes entsteht nicht Kohlensäure und Wasser, sondern Essigsäure; bei der zwar glühenden, aber nicht flammenden Oxydation des Weingeistes vermittelst der Glühlampe entstehen Aldehyd, Acetal und sogenannte Lampensäure, welche, in der Luft sich verbreitend, den Kopf unangenehm afficiren, daher die Unzweckmässigkeit der sogenannten Räucherlampen. Bei mehr oder weniger verlangsamtem Athmungsprocesse, z. B. bei vorwaltender sitzender Lebensweise, werden in lebenden Körpern mannigfaltige unvollkommene Oxydationsproducte in übermässiger Menge erzeugt und abgeschieden, welche zu verschiedenen Krankheiten (Lithiasis, Gicht) Veranlassung geben. Die Verwesung organischer Körper unter Wasser und dadurch gehemmtem Luftzutritt, welche man Fäulniss nennt, giebt zur Entstehung der sogenannten Miasmen Veranlassung, und diese rufen wieder die sogenannten Sumpffieber hervor.

Mittelbare Oxydation.

§ 12. Die Oxydation eines oxydirbaren Körpers kann auch auf Kosten eines bereits oxydirten vor sich gehen, oder, mit anderen Worten, auf Kosten gebundenen Sauerstoffs geschehen. So kann Quecksilber auf Kosten von Salpetersäure, Kalium auf Kosten von Wasser oder Kohlensäure oxydirt werden. Manche Körper können sogar nur auf solchem mittelbaren Wege in Oxyde übergeführt werden, z. B. Silber.

Bei solchem Oxydationsprocesse findet natürlicherweise gleich-

zeitig auch ein entgegengesetzter Vorgang statt, nämlich eine Desoxydation. Beide beruhen aber darauf, dass das Bestreben der oxydirbaren Körper, mit Sauerstoff sich zu verbinden, nicht für alle gleich gross, sondern unter gewissen Verhältnissen für den einen grösser als für den andern ist. So wird das Silberoxyd aus seinen Lösungen in Säuren durch Quecksilber, das Quecksilberoxyd durch Kupfer, das Kupferoxyd durch Eisen desoxydirt, wofür man auch im Allgemeinen den Ausdruck reduciren gebraucht, weil das, was von den Sauerstoffverbindungen gilt, auch auf die Verbindungen der oxydirbaren Substanzen mit anderen Elementen als mit Sauerstoff übergetragen werden kann; so werden Schwefelblei durch Eisen, Chlorsilber durch Zink reducirt. Die Desoxydationsvorgänge sind aber in ihrer Gesammtheit nicht minder wichtig als die Oxydationen. Die letzteren schaffen Licht und Wärme, die ersteren schaffen die Metalle. Eisen z. B. kommt als solches in der Natur nicht vor, sondern wird meistens nur oxydirt angetroffen; durch Glühen der aus oxydirtem Eisen bestehenden Eisenerze mit Kohle, dem am allgemeinsten angewandten Desoxydationsmittel, werden sie durch letztere desoxydirt und hierdurch das Eisenmetall gewonnen. Eben so verhält es sich mit dem Zink, dem Zinn, dem Blei u. v. A.

Die Anziehung zum Sauerstoff ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

Endlich wird auch der unveränderte chemische Bestand der atmosphärischen Luft, d. h. die Reproduction des Sauerstoffs, welchen die Luft in Folge der innerhalb derselben stetig stattfindenden Verbrennungs-, Athmungs- und Verwesungsvorgänge fortdauernd verliert, durch einen solchen Desoxydationsprocess, nur umgekehrter Art, bedingt. Die Kohlensäure nämlich, welche nebst Wasser das wesentliche Product jener Oxydationsvorgänge ist, verbreitet sich vermöge ihrer Luftform in die Luft und in das Wasser, welches die Erde bedeckt oder den Boden tränkt; sie wird von den pflanzlichen Organismen eingesogen und unter dem Einfluss des Lichtes gleichzeitig mit dem Wasserstoff eines Theils des Wassers von dem Pflanzenorganismus assimilirt, während der freigewordene Sauerstoff dieses Wassers in die Luft übergeht, derselben den erlittenen Verlust ersetzt, und gleichzeitig auch die zur Unterhaltung der Respiration der thierischen Organismen untaugliche Kohlensäure daraus entfernt wird. Es findet somit hierbei eine Desoxydation ohne gleichzeitige Oxydation statt, wie auch in vielen Fällen durch die Wärme (Zersetzung des Quecksilbers und Silberoxyds durch Erhitzen) und durch Elektrizität (Zersetzung des Wassers vermittelst der galvanischen Kette) geschehen kann.

Wodurch der chemische Bestand der Luft unverändert erhalten wird.

Oxydation und Desoxydation können auch in einem und demselben Körper vor sich gehen, d. h. es können manche mehrfach zusammengesetzte sauerstoffhaltige Körper durch gewisse äussere Einflüsse veranlasst werden, sich zu trennen, zu zerfallen

in höher und minder oxydirte Producte, gleichsam eine innere Selbstverbrennung zu erleiden, welche ebenfalls bald von sichtbarer Feuererscheinung begleitet sein kann (Verpuffung), bald nicht. Sehr schöne Vorgänge der Art bieten z. B. das zweifach chromsaure und das salpetersaure Ammoniumoxyd, die sogenannte Schiessbaumwolle, endlich auch das Schiesspulver selbst.

Verschiedenheit der Oxydationsproducte.

§ 13. Die Producte der Oxydation einfacher Körper, d. h. die Stoffe, welche aus der chemischen Vereinigung der chemischen Elemente mit Sauerstoff hervorgehen, also die Oxyde, bieten rücksichtlich ihres eigenen chemischen Verhaltens wesentliche Verschiedenheiten dar, welche sich zunächst durch eine verschiedene Wirkung auf die Geruchs- und Geschmacksorgane und auf gewisse Pflanzenfarben kund geben. Man nennt solche Wirkungen Reactionen, die Kundgebung derselben reagiren, die Körper endlich, welche die Reaction erleiden, Reagentien.

Man unterscheidet bezüglich dieser Reactionen saure Oxyde oder Säuren, Oxyde, welche sauer schmecken, blauen Lackmus und Veilchensaft röthen, ferner laugenhafte Oxyde, welche laugenhaft schmecken, Veilchensaft grünen, die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmuspapiers wiederherstellen, das gelbe Curcuma bräunen, endlich neutrale Oxyde, welche keine von diesen Reactionen zeigen. Als Repräsentant dieser drei Arten von Oxyden können das saure Phosporoxyd oder die Phosphorsäure, das Kaliumoxyd oder das Kali, das Wasserstoffoxyd oder das Wasser gelten.

Wodurch sich diese ganz besonders kundgiebt.

Nicht immer ist es jedoch möglich, mittelst des Geschmackes oder mittelst Pflanzenfarben zu erkennen, zu welcher Gattung von Sauerstoffverbindungen ein Oxyd gehört; es hängt dies davon ab, ob dasselbe in Wasser löslich ist oder nicht. In letzterem Falle ist nämlich weder Geschmack noch Wirkung auf Pflanzenfarben bemerkbar, denn *corpora non agunt nisi soluta.* Man muss in solchem Falle das Verhalten des unlöslichen Oxyds zu einem löslichen von entschieden saurem oder laugenhaftem Verhalten prüfen. Das durchgreifendste und charakteristischeste Kennzeichen der sauren und laugenhaften Oxyde besteht nämlich darin, dass beide sich wechselseitig neutralisiren, d. h. Verbindungen unter einander eingehen, in welchen die beiderseitigen sauren und alkalischen Eigenthümlichkeiten mehr oder weniger vollständig aufgehoben, neutralisirt sind. Ist daher ein Oxyd in Wasser unlöslich (z. B. das Magnesiumoxyd oder die Magnesia), folglich geschmacklos, besitzt aber die Fähigkeit, einem anerkannt sauren Oxyde (z. B. Schwefelsäure) die Sauerheit zu benehmen, so muss es ein laugenhaftes Oxyd sein, und so umgekehrt (Kieselsäure und Kali). Die in Wasser löslichen, Säuren neutralisirenden Oxyde, als deren kräftigster Repräsentant das Kaliumoxyd oder Kali gelten kann, haben daher auch den von

diesem letzteren abgeleiteten Namen Alkalien erhalten. Alkalisch ist somit dem Begriff sauer, Alkalität dem Worte Acidität entgegengesetzt.

Wichtige Wirksamkeit der sauren und alkalischen Oxyde.

Die chemische Wirksamkeit der sauren und alkalischen Oxyde ist übrigens nicht blos darauf beschränkt, sich wechselseitig zu neutralisiren, wenn sie bereits fertig gebildet mit einander in Berührung gesetzt werden, sondern sie rufen einander auch wechselseitig hervor, wenn von beiden nur das eine gegeben, von dem andern aber nur das Material zu dessen Bildung vorhanden ist (z. B. Schwefelsäure und Braunstein, Kali und Braunstein, Kupfer und Schwefelsäure).

Man bezeichnet diese Erscheinung gewöhnlich als den Erfolg der prädisponirenden Anziehung; es ist dieselbe für die Praxis von grossem Werth, denn es beruht darauf die Fabrikation vieler höchst wichtiger Hülfsmittel der Medicin, der Gewerbe und der Industrie, so z. B. des Salpeters, des chlorsauren und chromsauren Kali's, der Seife, des Materials zur Fabrikation der Stearinkerzen, ebenso die Anwendung des gebrannten Kalks in der Landwirthschaft als Beförderungsmittel der Verwesung, der Alkalien beim Bleichprocesse u. v. A.

Was man unter Radical versteht.

§ 14. Das mit Sauerstoff zu einem sauren oder laugenhaften Oxyde verbundene Element wird im Allgemeinen das Radical der Säure oder des Oxyds überhaupt genannt. So ist der Phosphor das Radical der Phosphorsäure, Kalium das Radical des Kali's.

Die Verbindungen zwischen Radical und Sauerstoff geschehen, wie alle chemischen Verbindungen überhaupt, nach constanten Verhältnissen. Es haben jedoch viele Radicale die Fähigkeit, in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff sich zu vereinigen und so mehrere von einander wohl unterschiedene zusammengesetzte Körper zu erzeugen, welche als die verschiedenen Oxydationsstufen des betreffenden Radicals bezeichnet, daher auch als eben so viele verschiedene Körper mit verschiedenen Namen belegt werden müssen.

Interessante Beispiele der Art bieten unter anderen die unter den Namen Phosphor, Stickstoff und Mangan bekannten Radicale dar, deren zahlreiche Oxydationsstufen in ihrer Benennung auch Beispiele liefern von der üblichen Benennungsweise der Sauerstoffverbindungen überhaupt.

Es verbinden sich nämlich:

32 Phosphor	mit 8	Sauerstoff	zu unterphosphoriger Säure (*Acidum hypophosphorosum*).
32 „	„ 24	„	zu phosphoriger Säure (*Acidum phosphorosum*).
32 „	„ 40	„	zu Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum*).

Multipele Verbindungsverhältnisse.

14	Stickstoff	mit 8	Sauerstoff	zu Stickstoffoxydul (*Oxydum nitrosum*).
14	„	„ 16	„	zu Stickstoffoxyd (*Oxydum nitricum*).
14	„	„ 24	„	zu salpetriger Säure (*Acidum nitrosum*).
14	„	„ 32	„	zu Untersalpetersäure (*Acidum hyponitricum*).
14	„	„ 40	„	zu Salpetersäure (*Acidum nitricum*).
28	Mangan	mit 8	Sauerstoff	zu Manganoxydul (*Oxyd. manganosum*).
28	„	„ 12	„	zu Manganoxyd (*Oxyd. manganicum*).
28	„	„ 16	„	zu Manganhyperoxyd (*Oxydum hypermanganicum*).
28	„	„ 24	„	zu Mangansäure (*Acidum manganicum*).
28	„	„ 28	„	zu Uebermangansäure (*Acidum hypermanganicum*).

Vergleicht man diese Verhältnisse unter einander, so ergiebt sich, dass die Verhältnisszahl des vermehrten Elementes, also hier des Sauerstoffes, stets ein Vielfaches ist in einer ganzen oder sehr einfachen Bruchzahl von dem einfachsten Verhältnisse. Man nennt diese Erscheinung, welche in nicht minder ausgesprochener Weise auch bei allen übrigen chemischen Zusammensetzungen auftritt, das Gesetz der multipeln Proportionen.

Was man unter Salz versteht.

§ 15. Das Product aus der Vereinigung eines sauren Oxyd's mit einem alkalischen wird Salz genannt, und dessen besonderer Name aus den Namen seiner einzelnen näheren Bestandtheile zusammengesetzt. So liefern Sauerstoffschwefel oder Schwefelsäure und Sauerstoffkalium oder Kali: schwefelsaures Kali (*Kali sulfuricum* oder *Sulfas kalicus*), welches weder die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure, noch die alkalischen Eigenthümlichkeiten des Kali's darbietet. Der mit einer Säure zu einem Salze verbundene Körper heisst auch im Allgemeinen Basis oder Base, daher auch der Name basisches Oxyd als Gegensatz von saurem Oxyde, und Base als Gegensatz von Säure.

So wie aber der Sauerstoff mit den Elementen nur in bestimmten einfachen und multiplen Verhältnissen zu basischen, sauren und neutralen Oxyden sich vereinigt, ebenso auch die beiden ersteren untereinander. Die Verbindung, in welcher das saure und das basische Oxyd die möglich vollständigste Neutralisation erfahren haben, nennt man Neutralsalz, oder richtiger, da eine vollkommene Neutralisation nicht in allen Fällen stattfindet, Normalsalz. Durch Vermehrung der Basis oder der Säure um ein bestimmtes Vielfaches entstehen basische und saure Salze. So geben

47, 2 Kali mit 52 Chromsäure: neutrales oder normales chromsaures Kali (*Kali chromicum, Chromas kalicus*).

47, 2 „ „ 104 Chroms.: zweifachsaures chroms. Kali (*Kali bichromicum, Bichromas kalicus*).

47, 2 „ „ 156 Chroms.: dreifachsaures chroms. Kali (*Kali trichromicum, Trichromas kalicus*).

112 Bleioxyd mit 52 Chromsäure: normales chromsaures Bleioxyd (*Plumbum chromicum, Chromas plumbicus*).

224 „ „ 52 Chroms.: zweifach basisches chroms. Bleioxyd (*Plumbum chromicum bibasicum, Chromas biplumbicus*).

§ 16. In den normalen Verbindungen der Säuren mit den Basen findet zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base eine bestimmte Beziehung statt, welche zwar für verschiedene Säuren eine verschiedene sein kann, für eine bestimmte Säure aber in Bezug auf alle Basen eine constante ist und mit dem Ausdruck Sättigungscapacität bezeichnet wird. So ist die Sättigungscapacität der Schwefelsäure = $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehaltes, d. h. mit anderen Worten: eine bestimmte Menge Schwefelsäure liefert mit jedweder Quantität irgend einer Base, deren Sauerstoffgehalt $\frac{1}{3}$ von der in der bestimmten Menge Schwefelsäure enthaltenen Sauerstoffmenge ist, ein normales Salz, wie verschieden gross auch an und für sich die hierzu erforderliche absolute Quantität der Base ist. So erfordern 40 Schwefelsäure, deren Sauerstoffgehalt = 24, zur Neutralisation 47,2 Kali, 31,2 Natron, 20,7 Magnesiumoxyd, 28,2 Calciumoxyd, 76,5 Baryumoxyd, 112 Bleioxyd. In allen diesen verschiedenen Mengen basischer Oxyde ist aber eine und dieselbe Sauerstoffmenge, nämlich $\frac{24}{3}$ = 8 oder 8 Gewichtstheile enthalten. Anderseits sind dieselben Mengen dieser basischen Oxyde auch erforderlich, um 54 Gewichtstheile Salpetersäure, worin 40 Sauerstoff, zu neutralisiren; es ist somit die Sättigungscapacität der Salpetersäure = $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehaltes. Was man unter Sättigungscapacität versteht.

§ 17. Wie innig in einem Salze auch Säure und Basis mit einander verbunden sind, so können beide doch wieder von einander getrennt werden, und zwar Zersetzung der Salze.

1) durch den elektrischen Strom, z. B. schwefelsaures Kali;
2) durch Einwirkung der Wärme — gleichwie nämlich manche Oxyde beim Erhitzen für sich allein in Sauerstoff und Radical zerfallen (Quecksilberoxyd, Silberoxyd), so werden auch manche Salze unter solchen Verhältnissen in Säure und Base zerlegt, so schwefelsaures Eisenoxyd, essigsaures Kupferoxyd, kohlensaurer Kalk;
3) durch einfache chemische Wahlanziehung, insofern nämlich die chemische Anziehung zwischen Säure und Base nicht für jede Säure und jede Base unter allen Verhältnissen gleich ist. Wenn man daher ein Salz der Einwirkung einer Säure unterwirft, welche eine stärkere Anziehung zur Basis des Salzes besitzt, als die bereits damit verbundene Säure, so wird diese letztere abgeschieden und deren Stelle durch die erstere eingenommen, z. B. salpetersaures Kali und Schwefelsäure, essigsaures Kali und Salpetersäure, kohlensaures Kali und Essigsäure. Umgekehrt wird kohlensaures Kali durch Kalk, schwefelsaures Ammoniumoxyd durch Kali, schwefelsaures Eisenoxyd durch Ammoniumoxyd zerlegt.

Es ist dies eine dem Desoxydationsprocess ähnliche Erschei-

nung, welcher wir auch in der That den Besitz der meisten Säuren und vieler Basen im neutralisirten Zustande verdanken. Ganz besonders wichtig sind aber in beiden Beziehungen die Schwefelsäure und der Kalk.

Darstellung der Salze.

§ 18. Die Entstehungs- oder Gewinnungsweise der Salze kann somit, eben so wie die der Oxyde, eine sehr verschiedene sein. Ein Salz kann das Product sein:

1) des unmittelbaren Zusammenbringens seiner beiden Bestandtheile (Zinkoxyd und Essigsäure);
2) der Einwirkung einer stärkeren Säure auf ein Salz mit schwacher Säure und umgekehrt einer stärkeren Base auf ein Salz mit schwacher Base (einfache chemische Wahlanziehung). Kohlensaures Kali und Essigsäure, Salpetersäure und essigsaures Bleioxyd, Baryt und chlorsaure Magnesia;
3) der wechselseitigen Zersetzung zweier Salze (doppelte chemische Wahlanziehung). Essigsaures Bleioxyd und kohlensaures oder schwefelsaures Kali;
4) der Einwirkung einer Base auf ein säurungsfähiges Radical und umgekehrt (prädisponirende chemische Anziehung). Kali und Iod oder Chlor, Schwefelsäure und Kupfer oder Eisen.

Einfache und zusammengesetzte Radicale.

§ 19. Meistens geben die Metalle Radicale für Basen, die Nichtmetalle Radicale für Säuren ab, daher auch die ersteren zuweilen als Basenbildner, die letzteren als Säurenbildner bezeichnet werden. Doch giebt es auch Radicale, welche Basen- und Säurenbildner zugleich sind, wie z. B. das Mangan und Chrom, deren sauerstoffärmste Verbindungen Basen sind, während die sauerstoffreichsten als Säuren sich verhalten. Nicht immer werden jedoch die Radicale der Säuren und Basen durch einfache Elemente ausgemacht, sondern dieselben sind wohl zuweilen auch aus mehreren Elementen zusammengesetzt. Man unterscheidet daher in Bezug hierauf Säuren und Basen mit einfachem und mit zusammengesetztem Radicale.

Die Säuren und Basen, deren Radicale einfach sind, werden, soweit sie sich in der Natur fertig gebildet vorfinden, vorzugszugsweise im Mineral- oder anorganischen Reiche angetroffen, daher auch die für dieselben übliche Bezeichnung Mineralsäuren und Mineralbasen oder anorganische Säuren und anorganische Basen.

Die Säuren und Basen mit zusammengesetztem Radicale kommen fast ausschliesslich nur in Pflanzen und Thieren, also in organisirten Körpern vor, oder werden durch Kunst aus Producten dieser Körper erzeugt, daher auch die Bezeichnung Pflanzensäuren (Citronensäure, Aepfelsäure, Essigsäure), Thiersäuren

(Harnsäure, Gallensäure, Hippursäure) oder im Allgemeinen organische Säuren. Aehnlich verhält es sich mit den Basen. Es gehen übrigens die organischen Säuren mannigfaltige Verbindungen mit anorganischen Basen, und umgekehrt organische Basen (Chinin, Morphin, Strychnin, Urenin) mit anorganischen Säuren ein, wodurch Salze von gemischter Zusammensetzung entstehen.

Anorganische und organische Säuren und Basen.

Die Radicale der anorganischen sauren und basischen Oxyde sind sämmtlich isolirbar und im isolirten Zustande bekannt; die organischen Radicale dagegen sind mit wenigen Ausnahmen (z. B. Cyan) im isolirten Zustande nicht darstellbar, daher auch bezüglich ihrer besonderen Eigenthümlichkeiten und in sehr vielen Fällen auch bezüglich ihrer rationellen Zusammensetzung unbekannt, obwohl von bei weitem der Mehrzahl dieser organischen Producte die elementare Zusammensetzung mit grosser Genauigkeit ermittelt ist.

Gepaarte Säuren und Basen.

§ 20. Gewisse Säuren und gewisse Basen gehen unter günstigen Verhältnissen auch mit Körpern, die keine chemischen Gegensätze derselben sind, Verbindungen ein, in welchen die Acidität der Säure oder die Alkalität der Base entweder gar nicht neutralisirt ist, oder, wenn dies der Fall, doch nicht in der Art, dass die Säure in der Verbindung durch eine andere Säure, die Base durch eine andere Base wie in den gewöhnlichen Salzen ersetzt werden könnte, worin aber doch die besonderen Eigenthümlichkeiten der Säure oder der Base mehr oder weniger verändert sind, auch in den fernerweitigen Verbindungen derselben verändert bleiben. Derartige zusammengesetzte Körper werden nicht Salze, sondern gepaarte Verbindungen (gepaarte Säuren, gepaarte Basen) und der mit der Säure oder der Base in dieser eigenthümlichen Art verbundene Körper Paarling (*copula*) genannt. Unter den organischen Säuren kommen gepaarte Säuren besonders häufig vor (Oxaminsäure, Hippursäure, die Säuren der Galle). Nicht immer ist es aber möglich, diese Art des Zusammengesetztseins gleich leicht nachzuweisen, daher auch sehr häufig die Schwierigkeit, über die Zusammensetzung der organischen Radicale zu entscheiden. Auch viele neutrale organische Verbindungen müssen rücksichtlich ihres chemischen Verhaltens als gepaarte Verbindungen erster, zweiter und wohl auch dritter Ordnung angesehen werden, so die Bitterstoffe aus den Mandeln, der Weidenrinde, den Pappelblättern u. v. a.

Vom Wasser.

Physikalische Verhältnisse des Wassers.

Verhalten des Wassers zur Wärme.

§ 21. Das Wasser ist der Repräsentant des tropfbar-flüssigen Aggregatzustandes; es kommt jedoch dieser Zustand, wie allen tropfbarflüssigen Körpern, so auch der wägbaren Grundlage des Wassers nicht dauernd zu, sondern es ist derselbe von äusseren Temperaturverhältnissen abhängig. Bei einer Temperatur unterhalb des Nullpunktes des Réaumur'schen und des Celsius'schen Thermometers und unterhalb + 32° des Fahrenheit'schen Thermometers geht das Wasser allmälig durch Abgabe von Wärme an die Umgebung in den festen Zustand über und wird zu Eis, es gefriert. Bringt man Eis in einen über 0° C. oder 0° R. erwärmten Raum, so nimmt es allmälig Wärme auf und wird wieder zu Wasser, dessen Temperatur so lange 0° bleibt, als noch ungeschmolzenes Eis vorhanden ist. Durch Versuche hat man gefunden, dass 1 Pfund Eis von 0°, um in Wasser von derselben Temperatur verwandelt zu werden, genau so viel Wärme erfordert, als zur Erwärmung von 1 Pfund Wasser von 0° bis auf 75° erforderlich sind. In 1 Pfund Wasser von 0° sind also 75 Wärmeeinheiten mehr enthalten, als in ebenso viel Eis von gleicher Temperatur.

Latente Wärme.

Diese Wärme, welche hier weder durch das Gefühl, noch durch das Thermometer wahrgenommen werden kann, wird gebundene (latente) Wärme, oder auch Flüssigkeitswärme, sofern sie als Ursache der Flüssigkeit der wägbaren Stoffe angesehen wird, genannt. Die Flüssigkeitswärme des Wassers ist grösser als bei irgend einem andern geschmolzenen Körper, sie beträgt z. B. beim Zinn nur etwas über 13°, beim Blei kaum 9°. Nicht immer tritt übrigens beim Erkalten des Wassers unter 0° ein Gefrieren desselben ein, es kann vielmehr unter Umständen bis mehrere Grade unter 0° unter Beibehaltung seines flüssigen Zustandes erkaltet werden, nämlich:

a) bei vorsichtigem, sehr langsamem und ruhigem Erkalten in einem Gefässe mit glatten Wandungen — das Gefrieren tritt unter solchen Verhältnissen wohl erst bei — 10° ein, besonders beim Bewegen, dann aber augenblicklich und unter Steigerung der Temperatur bis zu 0°. Man hat diese Erscheinung, welche noch bei mehreren anderen Körpern (Schwefel, Phosphor, Eisessig, vielen Salzlösungen) sich wahrnehmen lässt, mit dem Namen Ueberschmelzung bezeichnet;

Ueberschmelzung.

b) bei festem Verschluss in Gefässen mit starken Wandungen, welche dem Ausdehnungsbestreben hinreichenden Widerstand entgegensetzen, denn Eis ist minder dicht als Was-

ser in dem Verhältnisse von 916 : 1000, schwimmt daher auf Wasser. Ist nun das Wasser in einem starken Gefässe eingeschlossen, welches diese Ausdehnung nicht gestattet, so bleibt es flüssig; nicht hinreichend starke Gefässe werden zersprengt. — Noch manche andere Körper verhalten sich in dieser Beziehung dem Wasser ähnlich, so flüssiges Wismuth, Gusseisen, Silber, Bleioxyd, während sonst im Allgemeinen die Stoffe bei ihrem Uebergange aus dem tropfbaren in den starren Zustand sich zusammenziehen, schwinden;

c) bei Aufgelöstsein irgend eines Salzes darin. Wasser z. B., welches $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Kochsalz enthält, gefriert erst bei $-15\frac{1}{2}$ ° C., Seewasser, worin $\frac{1}{30}$ Salz aufgelöst ist, gefriert bei $-2{,}2$ ° C. Das Gefrierende ist reines Wasser, das Flüssigbleibende wird daher um so salzreicher.

Der Schmelzpunkt ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

§ 22. Die Temperatur, bei welcher Eis und überhaupt ein starrer Körper in den flüssigen Zustand übergeht, wird dessen Schmelzpunkt genannt. Sie ist für verschiedene Körper sehr verschieden. Bezeichnet man sie für Eis mit 0°, so ist sie für Quecksilber -40°, für Schwefel $+109$°, für Zinn $+228$°, für Blei $+322$°, für Zink $+400$°, für Silber $+1000$°, für Eisen nahe an 2000°, für andere Körper, z. B. Platin, noch höher, und noch andere sind noch gar nicht geschmolzen worden, z. B. der Kohlenstoff, der Kalk, gleichwie es umgekehrt auch Körper giebt, welche durch keine noch so weit geführte Erkaltung (Wärmeentziehung) zum Erstarren haben gebracht werden können (Weingeist). Unter den starren zusammengesetzten Körpern, besonders denjenigen organischen Ursprungs, giebt es übrigens viele, welche sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen darum nicht verflüssigen lassen, weil sie beim Erwärmen noch unterhalb ihres Schmelzpunktes eine Entmischung (Zersetzung) erleiden, z. B. der Zucker. Die Holzsubstanz und auch der Marmor (kohlensaurer Kalk) gehören ebenfalls dahin; doch auch letztere und andere ähnliche können geschmolzen werden, wenn die Erhitzung in dicht verschlossenen Gefässen, welche gasigen Entmischungsproducten keinen Ausgang gestatten, vorgenommen wird. Bei manchen geht der Schmelzung eine Erweichung voraus, so beim Eisen, welche getrennte Theile fähig macht, an einander zu kleben, sich zu einem Ganzen vereinigen, kneten zu lassen. Die Schweissbarkeit des Eisens, Platins, Palladiums wird hierdurch bedingt.

Das Schweissen.

§ 23. Wird ein geschmolzener Körper ohne weitere Zuführung von Wärme in einem Raume, dessen Temperatur niedriger ist als der Schmelzpunkt des betreffenden Körpers, sich selbst überlassen, so entweicht dessen Flüssigkeitswärme allmälig in die

Umgebung, und der flüssige Körper kehrt in den starren Zustand zurück. Hierbei zeigen aber viele Körper die interessante Erscheinung, dass ihre Theile nicht zu einer formlosen Masse erstarren, sondern, wenn Raum gegeben ist, zu einem oder mehreren regelmässig gestalteten Ganzen sich anhäufen, oder, mit anderen Worten, zu festen Aggregaten erstarren, welche von geradlinigen, ebenen, unter gewissen Winkeln zusammenstossenden Flächen begrenzt sind. Man nennt diese Erscheinung Krystallisiren, Krystallisation, die Körper, welche sie darbieten, krystallisirbar.

Was man unter Krystallisiren versteht.

Das Krystallisiren ist der Erfolg einer dem Körper inwohnenden eigenthümlichen Kraft, welche jedoch keineswegs allen festen Körpern zukommt, denn es giebt auch welche, besonders unter den organischen, die dieser Eigenthümlichkeit ermangeln, so die Gummiarten und viele vegetabilische und fossile Harze. Man nennt solche Körper amorph, die Erscheinung selbst Amorphie. Viele krystallisirbare Körper haben eine so vorherrschende Tendenz, sich regelmässig zu gestalten, dass sie im festen Zustande nur krystallinisch vorkommen, manche andere dagegen können willkührlich krystallinisch und amorph gewonnen werden (Kohlenstoff, Schwefel, Kieselsäure, kieselsaurer Kali-Kalk, im amorphen Zustande Glas, im krystallinischen Réaumur'sches Porcellan genannt, ferner arsenige Säure, Zucker u. v. A.), doch bedingen diese verschiedenen Zustände auch Verschiedenheiten in den anderweitigen physikalischen Eigenschaften, so in der Farbe, Wärmecapacität, Härte, dem specifischen Gewichte, dem Schmelzpunkte u. s. w.

Wodurch die Krystallisation begünstigt wird.

Damit die Krystallisation vor sich gehe, ist es mit wenigen Ausnahmen nothwendig, dass der betreffende Körper in dem flüssigen, dem tropfbarflüssigen oder dem elastisch-flüssigen, Zustande sich befinde, wodurch die Theilchen den zu ihrer regelmässigen Anordnung erforderlichen Grad von Beweglichkeit erlangen, doch kann der erstere ausser durch Wärme allein auch durch einen anderen, an und für sich flüssigen Stoff, in welchem der zu krystallirende Körper ohne Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit löslich ist, hervorgerufen werden, so z. B. durch Wasser (die meisten Salze), Weingeist (die Alkaloide), Terpentinöl (Schwefel), Schwefelkohlenstoff und Chloroform (Schwefel, Phosphor und Iod). Indess kommen auch, wie gesagt, Fälle vor, wo starre Körper ohne krystallinische Structur oder von gewisser krystallinischer Gestaltung ohne vorgängige Verflüssigung krystallinisch werden (der amorphe Schwefel, die amorphe arsenige Säure) oder eine andere krystallinische Structur annehmen, z. B. das Quecksilberiodid.

§ 24. Die ausserordentlich zahlreichen und mannigfaltigen Formen, welche die krystallisirten Körper, die natürlichen, wie

die künstlich erzeugten, darbieten, lassen sich auf einige wenige Urverhältnisse in Bezug auf die Beschaffenheit ihrer Lineardimensionen (Axen), rücksichtlich deren Zahl, Lage, Gleichheit und Ungleichheit, zurückführen, von denen die übrigen alle abgeleitet werden können. Es ordnen sich in dieser Beziehung die krystallisirten Körper zu einigen wenigen streng getrennten Gruppen, deren einzelnen Gliedern das eine oder das andere Urverhältniss zu Grunde liegt.

Man nennt diese Gruppen Krystallsysteme, und unterscheidet deren sechs, nämlich:

Die verschiedenen Krystallsysteme.

1. Drei Hauptdimensionen stehen auf einander senkrecht und sind alle gleich.

Die diese Verhältnisse darbietenden Gestalten machen das reguläre (sphäroidische, gleichgliedrige, tessurale, tesserale) Krystallsystem aus, welches wieder in das *a*) homoëdrisch-reguläre, wenn an jedem Ende der Axen nach vier entgegengesetzten Richtungen hin ein gleiches Verhältniss der Flächen sich zeigt, und in das *b*) hemiëdrisch-reguläre, wenn an jedem Ende der Axen nur nach zwei entgegengesetzten Richtungen hin ein gleiches Verhältniss der Flächen auftritt, zerfällt. Zu *a* gehören von einfachen Formen der regelmässige Sechsflächner (Würfel) (Fig. 3), der regelmässige Achtflächner (Fig. 4), der rhombische Zwölfflächner (Fig. 5), der ungleichseitige Vierundzwanzigflächner (Trapezoëder) (Fig. 6), der Viermal-Sechsflächner (Pyramidenwürfel) (Fig. 7), der Dreimal-Achtflächner (Pyramidenflächner) (Fig. 8). Zu *b* gehören unter Anderem noch der durch Ver-

Fig. 3.

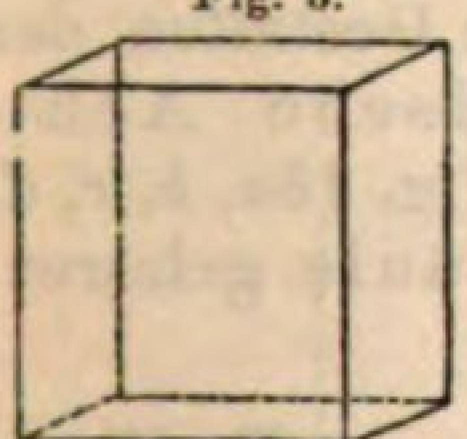


Fig. 4.

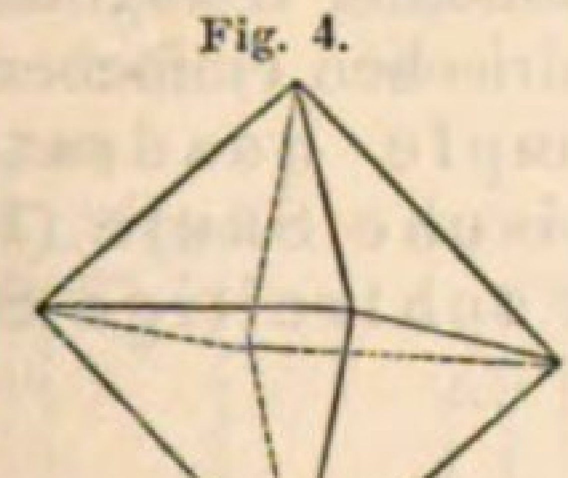


Fig. 5.

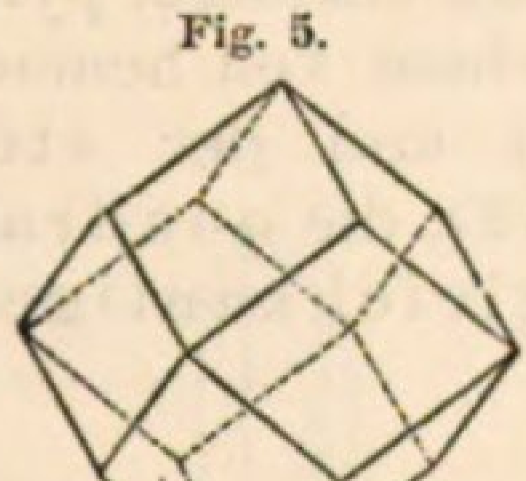


Fig. 6.

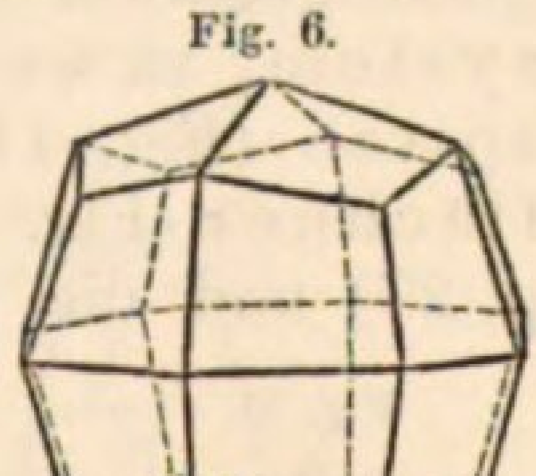


Fig. 7.

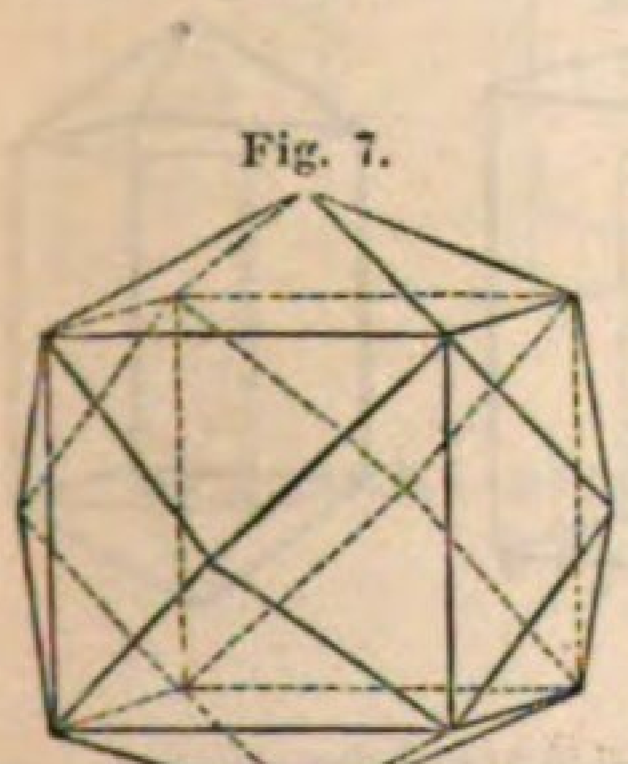
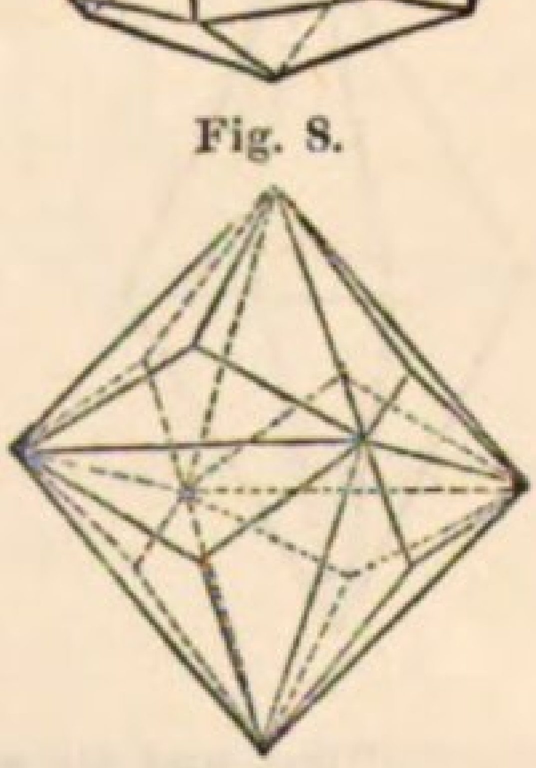


Fig. 8.



schwinden von vier Flächen des regulären Achtflächners entstehende reguläre Vierflächner (hemiëdrischer Achtflächner (Fig. 9*a* und *b*, pag. 26) und der durch Verschwinden von zwölf Flächen des Pyramidenwürfels entstehende fünfseitige Zwölfflächner (hemiëdrischer Pyramidenwürfel) (Fig. 10*a* und *b*, pag. 26).

Fig. 9a.

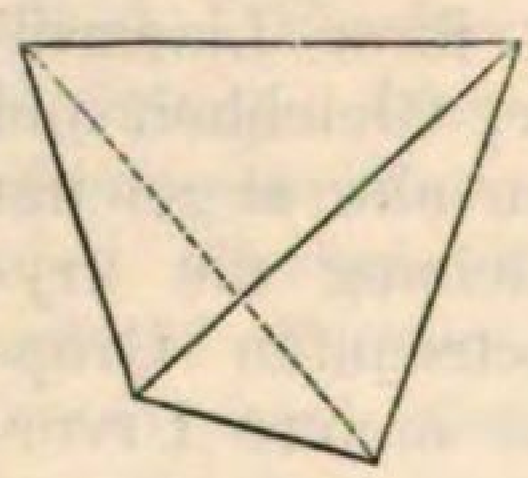


Fig. 9b.

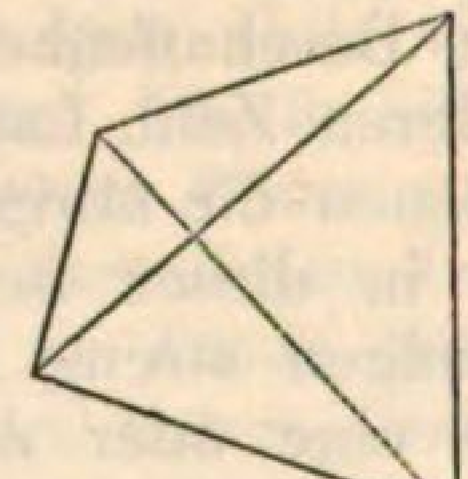


Fig. 10a.

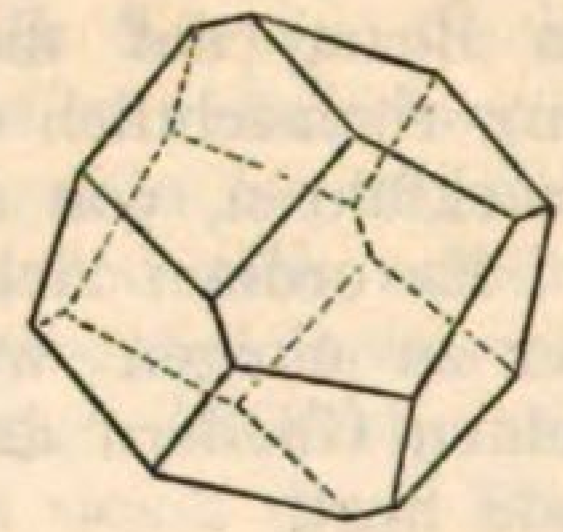
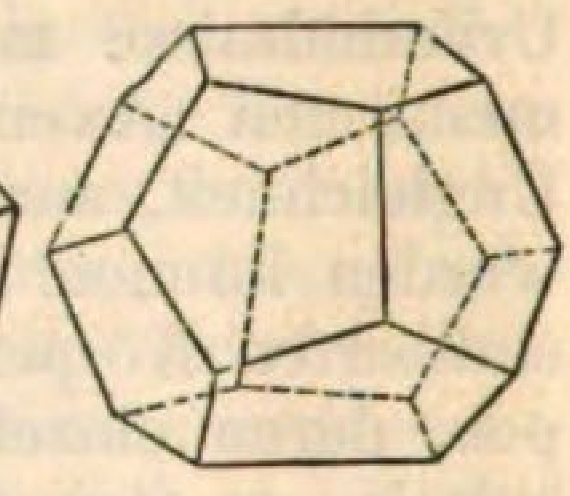


Fig. 10b.



Uebersicht der wichtigsten im regulären System krystallisirenden Substanzen. *)

A. Mineralien.

Regulär krystallisirte Körper.

Die Mehrzahl der Metalle, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer, Blei. — Diamant, Speisskobalt, Rothkupfererz, Flussspath, Bleiglanz, Zinkblende, Silberglanz, Eisenkies, Kobaltglanz, Fahlerz, Spinell, Gahnit, Magneteisen, Chromeisen, Granat, Leucit, Boracit.

B. Chemische Präparate.

Phosphor, arsenige Säure, antimonige Säure, Kupfersulfuret, Kupferchlorür, Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Iodkalium, Bromnatrium, Chlorlithium, Cyankalium; Doppelchlorüre von Kalium oder Ammonium und Platin, Iridium, Palladium und Zinn; Doppelcyanüre von Kalium und Zink, Cadmium, Silber, Quecksilber; salpetersaurer Baryt und Strontian, salpetersaures Bleioxyd, Alaun, Natriumsulfantimoniat.

Quadratisches Krystallsystem.

2. **Drei Hauptdimensionen stehen auf einander senkrecht, aber nur zwei davon sind gleich.** Die dieses Verhältniss darbietenden Formen bilden das **quadratische** (viergliedrige, zwei- und einaxige, pyramidale, tetragonale) **Krystallsystem**, zu welchem von hemoëdrischen einfachen Gestalten der **spitze** (Fig. 11) und der **stumpfe quadratische Achtflächner** (Fig. 12), die **quadratische Säule** (Fig. 13*a*, *b*, *c*, *d*, p. 27) und die **gleichkantige, achtseitige Säule** gehören.

Fig. 11.

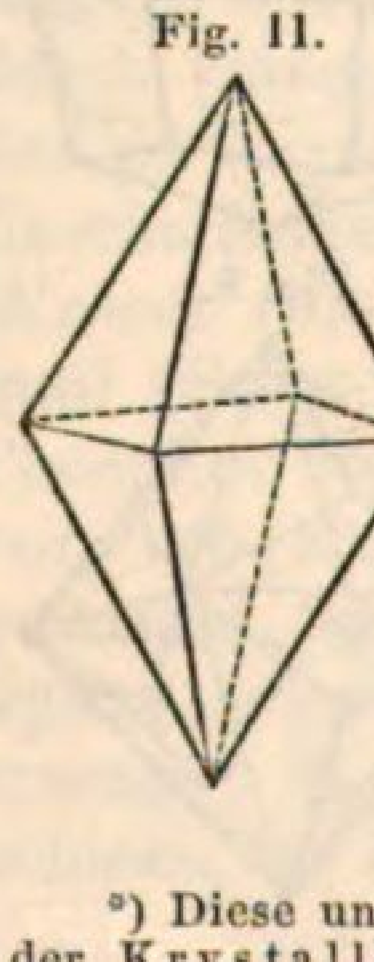


Fig. 12.

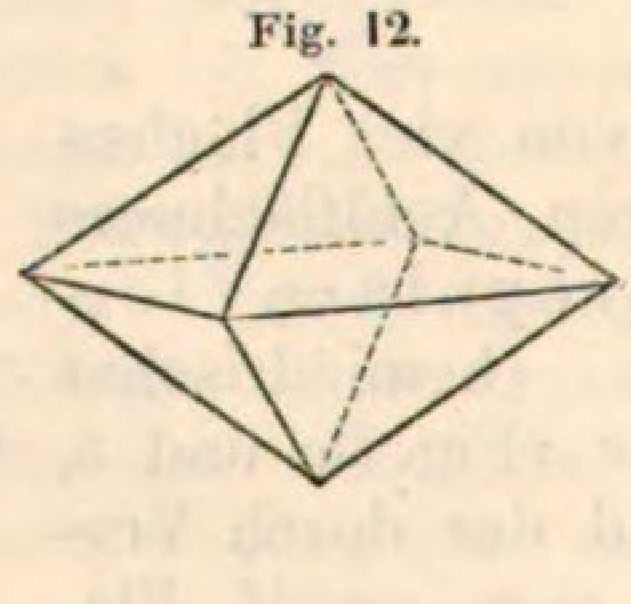


Fig. 13a.

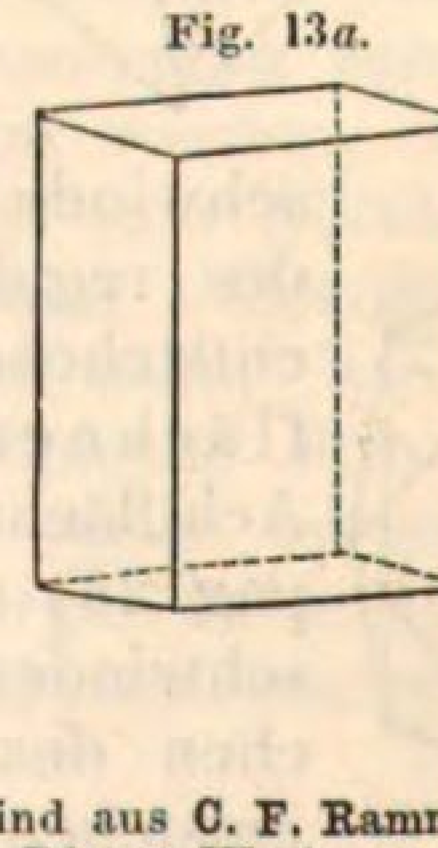
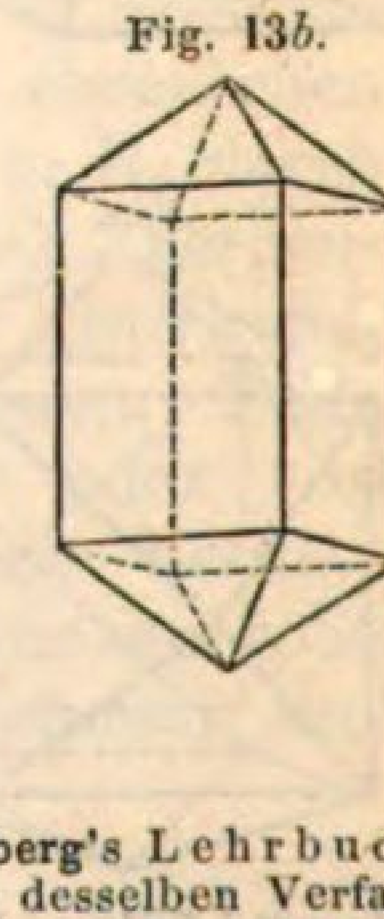


Fig. 13b.



*) Diese und die nachfolgenden Uebersichten sind aus **C. F. Rammelsberg's** Lehrbuch der Krystallkunde (Berlin 1852) entnommen. Dieses Werk, so wie desselben Verfassers Handbuch der krystallographischen Chemie (Berlin 1855) sind ganz besonders für Pharmaceuten, welche sich mit der Lehre von den Krystallen näher bekannt machen wollen, zum Selbststudium geeignet.

Uebersicht der wichtigsten im quadratischen System krystallisirenden Substanzen.

Fig. 13c.

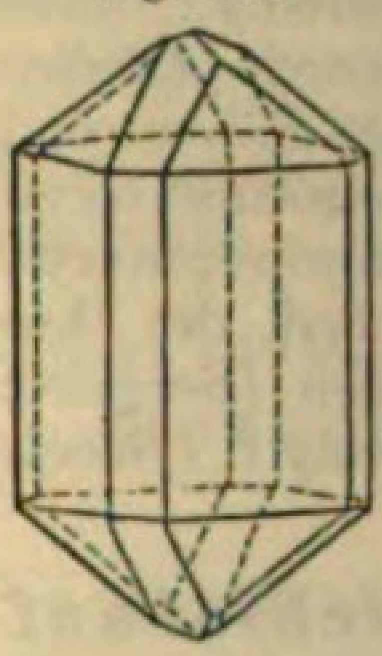
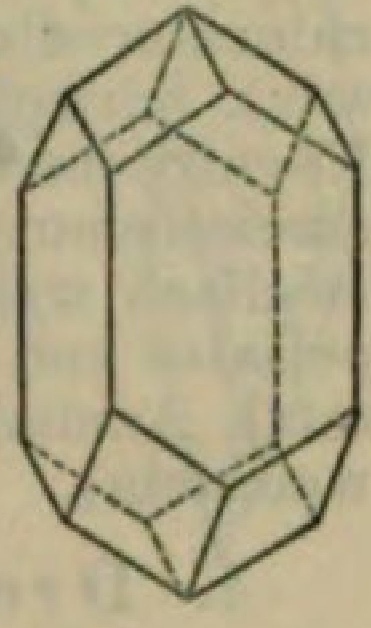


Fig. 13d.



A. Mineralien.

Zinnstein, Rutil, Braunit, Hausmannit, Kupferkies, Scheelit, Zirkon, Vesuvian.

B. Chemische Präparate.

Zinn, Quecksilberchlorür, Quecksilberiodid, phosphorsaures Kali, phosphorsaures Ammoniumoxyd, arseniksaures Kali, arseniksaures Ammoniumoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, Cyanquecksilber, Kaliumeisencyanür.

3. Drei Hauptdimensionen stehen senkrecht aufeinander, aber alle drei sind ungleich. Rhombisches (ein und einaxiges, zwei und zweigliedriges, orthotypes) Krystallsystem. Von einfachen Gestalten gehören unter Anderem dahin der rhombische Achtflächner (Fig. 14, 15*a* und *b*), der rechtwinkelige Achtflächner (Fig. 16), die gerade rhombische (Fig. 17) und die rechtwinkelige Säule (Fig. 18*a*, *b*, *c*.) Rhombisches Krystallsystem.

Fig. 14.

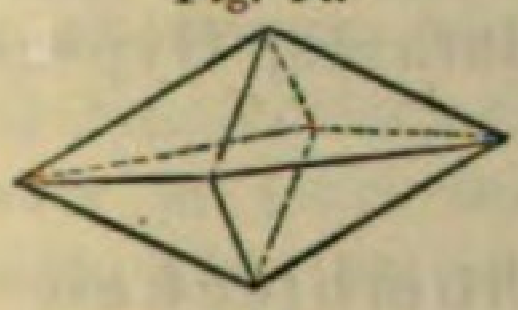


Fig. 15a.

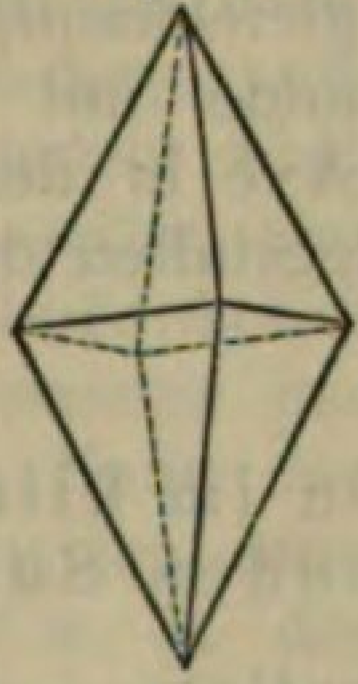


Fig. 15b.

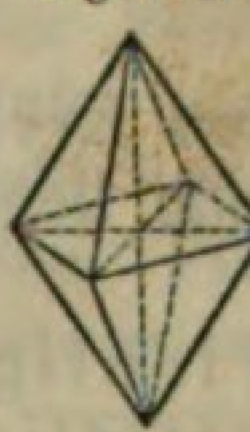


Fig. 16.

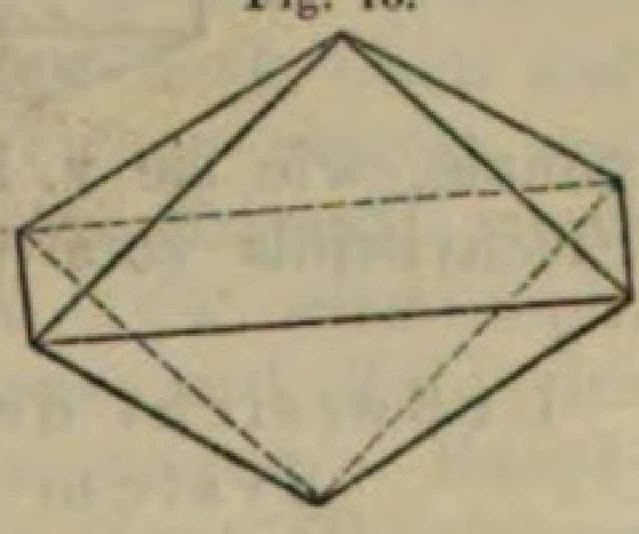


Fig. 17.

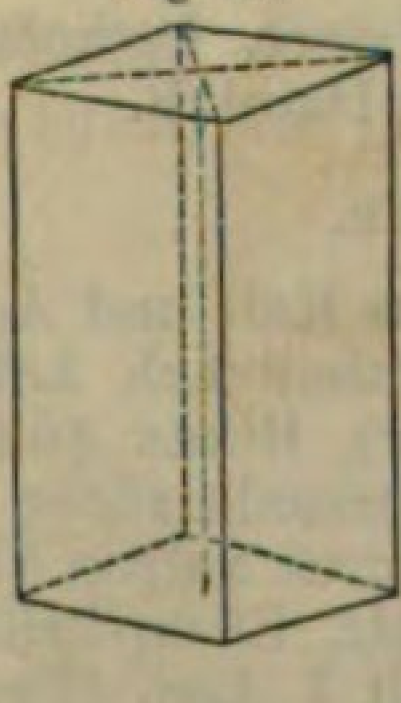


Fig. 18a.

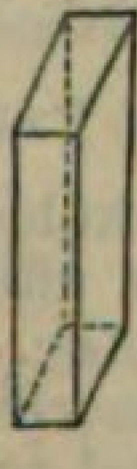
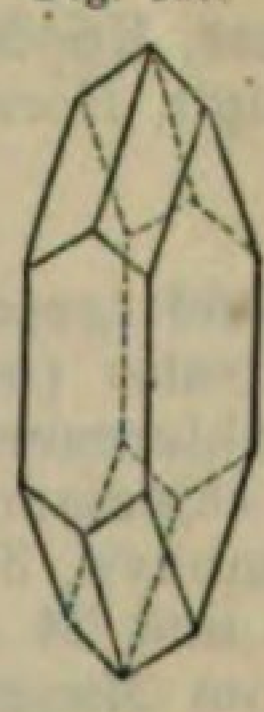


Fig. 18b.



Fig. 18c.



Uebersicht einiger wichtiger im rhombischen System krystallisirender Substanzen.

A. Mineralien.

Schwefel, Göthit (Nadeleisenerz), Manganit, Wismuthglanz, Antimonglanz, Auripigment, Kupferglanz, Strahlkies, Arsenikkies, Schwerspath, Cölestin, Bleivitriol, Anhydrit, Aragonit, Witherit, Strontianit, Weissbleierz, Olivin, Staurolith, Kieselzinkerz, Stilbit, Topas, Wolfram. Rhombisch krystallisirte Körper.

B. Chemische Präparate.

Iod, Quecksilberiodid (gelbes), Quecksilberchlorid, Chlorbaryum, schwefelsaures, chromsaures und selensaures Kali, schwefelsaures Ammoniumoxyd, Salpeter, wasserfreies schwefelsaures Natron und Silberoxyd, überchlorsaures und übermangansaures Kali, schwefelsaure Talkerde (Bittersalz), schwefelsaures Zinkoxyd und Nickeloxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenfrischschlacke, Citronensäure, zweifach äpfelsaures Ammoniumoxyd, ameisensaurer Baryt, neutrales und zweifach oxalsaures Ammoniumoxyd, zweifach weinsteinsaures Kali (Weinstein) und Ammoniumoxyd, die Doppelsalze von weinsteinsaurem Kali mit weinsteinsaurem Natron (Seignettsalz), Ammoniumoxyd (Ammoniakweinstein) und Antimonoxyd (Brechweinstein).

Klino-rhombisches Krystall-system.

4. **Drei Hauptdimensionen, wovon zwei schief aufeinander stehen, beide aber gegen die dritte rechtwinkelig geneigt und alle drei ungleich sind. Klinorhombisches** (monoklinoëdrisches, zwei und eingliedriges, hemiorthotypisches) **Krystallsystem.** Die Hauptform ist die **schiefe rhombische Säule** (Fig. 19*a* und *b*) und der **klinorhombische Achtflächner** (Fig. 19*c*), eine schiefe, ungleichkantige, vierseitige Pyramide mit Abweichungen der Axe in der Ebene einer Diagonale, wie sie z. B. den Krystallgestalten des Boraxes, Gypses, Eisenvitriols zum Grunde liegen.

Fig. 19*a*.

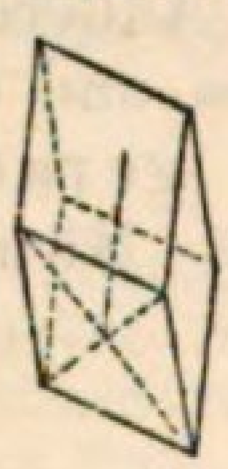


Fig. 19*b*.

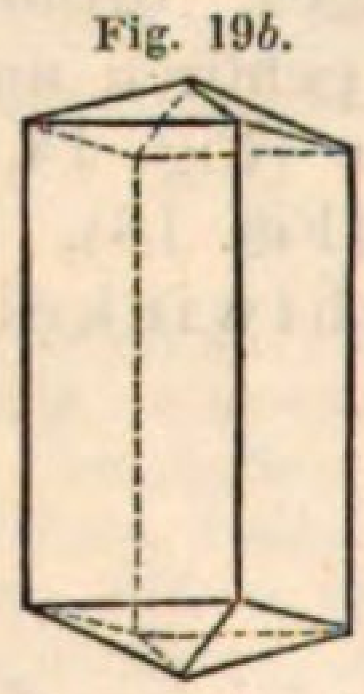
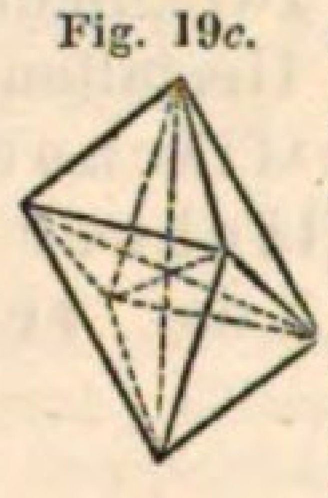


Fig. 19*c*.



Uebersicht der wichtigsten im klinorhombischen System krystallisirenden Substanzen.

A. Mineralien.

Klino-rhombisch krystallisirbare Körper.

Realgar, Kupferlasur, Malachit, Gyps, Rothbleierz, Orthoklas (Feldspath), Augit, Hornblende, Epidot, Orthit, Titanit, Datolith.

B. Chemische Präparate.

Schwefel (geschmolzen), zweifach kohlensaures Kali und Ammoniumoxyd, neutrales (mit 10 Aeq. Wasser) und anderthalbfach kohlensaures Natron, kohlensaure Magnesia (mit 5 Aeq. Wasser), Borax (mit 10 Aeq. Wasser), chlorsaures Kali, phosphorsaures und arseniksaures Kali und Ammoniumoxyd, 3basisch phosphor- und arseniksaures Natron (mit 1 Aeq. basischem und 24 Aeq. Krystallwasser), Glaubersalz, Eisenvitriol und die Sulfate vom Manganoxydul, Kobaltoxyd etc. (mit 7 Aeq. Wasser); die Doppelsulfate von vielen Monoxyden und Kali oder Ammoniumoxyd, unterschwefeligsaures Natron, Oxalsäure, Weinsteinsäure, die essigsauren Salze von Natron, Baryt, Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd; die oxalsauren Doppelsalze von M^2O^3 mit Kali oder Ammoniumoxyd; Kaliumeisen-(mangan-kobalt)cyanid, Rohrzucker, Asparagin, Piperin etc.

5. **Drei Hauptdimensionen, sämmtlich schief aufeinander stehend und ungleich. Klinorhomboïdisches** (triklinoëdrisches, ein- und eingliedriges, hemianorthotypisches)

Klinorhomboïdisches Krystallsystem.

Krystallsystem. Die Grundform ist die schiefe Rhomboïdsäule (Fig. 20), wie z. B. in den Krystallen des Kupfervitriols. Ein klinorhomboïdischer Achtflächner erscheint nur selten und zwar nie in vollständiger, sondern nur in hälftiger oder vierteliger Ausbildung.

Fig. 20.



Uebersicht der wichtigsten im klinorhomboïdischen System krystallisir. Substanzen.

A. Mineralien.

Axinit, Albit, Oligoklas, Labrador, Anorthit.

B. Chemische Präparate.

Borsäure, Kupfervitriol, schwefelsaures Manganoxydul mit 5 Aeq. Wasser, zweifach chromsaures Kali, unterschwefeligsaurer Kalk, Gallussäure, Traubensäure, bernsteinsaures Natron, vierfach oxalsaures Kali.

Rhomboëdrisches Krystallsystem.

6. Vier Hauptdimensionen, wovon drei einander gleich in derselben Ebene liegen und sich unter Winkeln von 60° schneiden, während die vierte ungleiche auf den Ebenen der übrigen rechtwinklig steht. Rhomboëdrisches (drei und einaxiges, hexagonales) Krystallsystem (Krystallsystem des Eises), und zwar *a*) homoëdrisch-rhomboëdrisches (sechsgliedriges, wenn alle analogen Flächen vorhanden sind, sich also an jedem Ende der Seitenaxen nach oben und nach unten hin dasselbe Verhältniss der Flächen zeigt), und *b*) hemiëdrisch-rhomboëdrisches (drei und dreigliedriges), wenn von je zwei mit einander parallelen Flächen, die eine fehlt, sich also an jedem Ende der Seitenaxen Lage und Zahl der oberen Flächen von den unteren verschieden zeigen. Hauptformen von *a*) sind z. B. der sechsseitige Zwölfflächner (doppelsechsseitige Pyramide) (Fig. 21), die sechsseitige Säule (Fig. 22*a*) und die Combination beider (Fig. 22*b*); von *b*) der Rautenflächner (Rhomboëder) (Fig. 23).

Fig. 21.

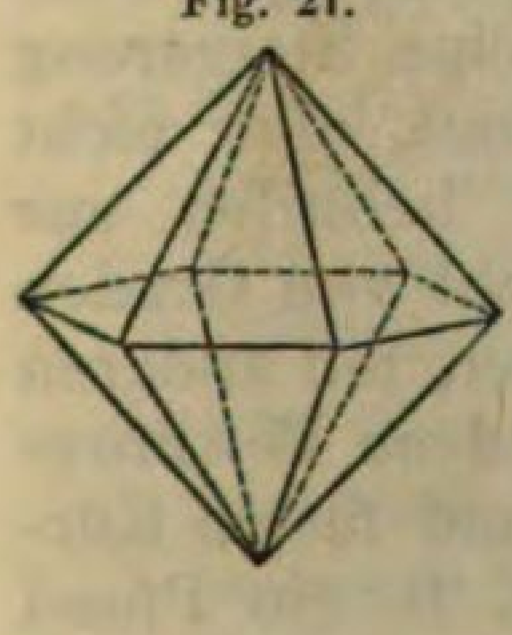


Fig. 22*a*.

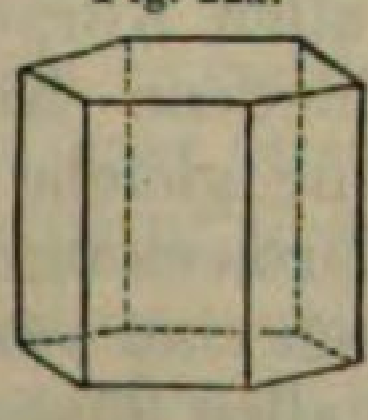


Fig. 22*b*.

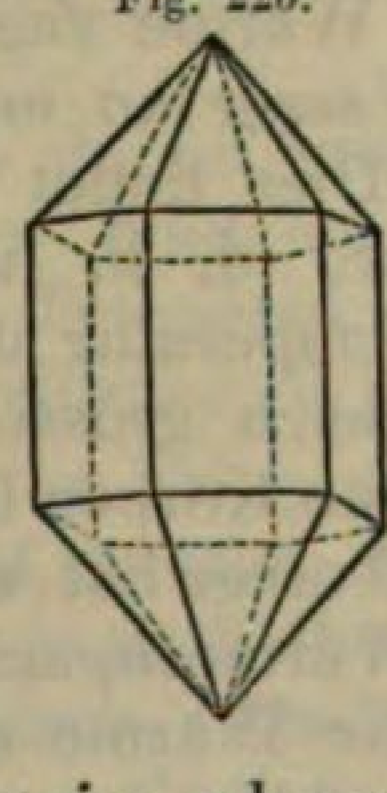


Fig. 23.



Uebersicht der wichtigsten im rhomboëdrischen System krystallisirenden Substanzen.

Rhomboëdrisch krystallisirende Körper.

A. Mineralien.

Palladium, Osmium-Iridium, Quarz, Korund, Eisenglanz, Titaneisen, Magnetkies, Zinnober, Rothgültigerz, Kalkspath, Bitterspath, Magnesitspath,

Eisenspath, Manganspath, Zinkspath, Pyromorphit, Mimetesit, Apatit, Beryll, Dioptas, Nephelin, Chabasit, Turmalin, Glimmer.

B. Chemische Präparate.

Arsenik, Antimon, Wismuth, Tellur, Zinkoxyd, Chromoxyd, salpetersaures Natron, die unterschwefeligsauren Salze von Strontian, Kalk und Bleioxyd; die Verbindungen von Kaliumeisencyanür mit Cyanbaryum, von Ammoniumeisencyanür mit Chlorammonium, von Traubenzucker mit Chlornatrium, von Aldehyd mit Ammoniak u. s. w.

Dimorphie. Ein und derselbe Körper kann in vielerlei secundären Formen krystallisiren, welche jedoch in den meisten Fällen nur einem einzigen Krystallsystem angehören und in Hinsicht der Winkel mit einander vereinbar und von einer gemeinschaftlichen Grundform abzuleiten, daher in der Wirklichkeit nicht wesentlich verschieden sind. So kommen beim Kalkspath mehrere hundert scheinbar sehr abweichende Krystallformen vor, welche jedoch alle dem drei- und dreigliedrigen System angehören und als deren Grundform ein stumpfes Rhomboëder angenommen wird. Indess kommt auch manchen Körpern die Eigenthümlichkeit zu, unter besonderen Verhältnissen Formen anzunehmen, welche wirklich wesentlich verschieden sind und sich nicht auf ein und dieselbe Grundform zurückführen lassen. Man nennt solche Körper dimorph (zweigestaltig). Ausgezeichnete Beispiele der Art bieten der Schwefel, der Kohlenstoff, der kohlensaure Kalk, das Iodquecksilber dar. Der Uebergang aus einer Gestaltungsweise in die andere geht, wie schon erwähnt, zuweilen sogar in dem festen Körper selbst ohne alle vorgängige Verflüssigung vor sich, so beim Schwefel und beim Iodquecksilber.

Wärmecapacität. § 25. Wird dem aus schmelzendem Eis entstandenen Wasser von 0°, nachdem die Schmelzung der ganzen Eisquantität vollendet, noch mehr Wärme zugeführt, so häuft sich diese als freie Wärme in dem Wasser an und bewirkt zunächst eine Steigerung der Temperatur. Dies findet bei allen Körpern statt, aber nicht in gleichem Maasse, d. h. verschiedene Körper bedürfen zur Steigerung ihrer Temperatur um eine gleiche Anzahl von Graden der Zuführung ungleich grosser Wärmemengen oder, mit anderen Worten, verschiedene Körper besitzen eine verschiedene Wärmecapacität. Das Wasser hat unter allen flüssigen und festen Körpern die grösste Wärmecapacität. So erfordert z. B. ein Pfund Wasser 30mal mehr Wärme als ein Pfund Quecksilber, um auf eine gleiche Temperatur gebracht zu werden.

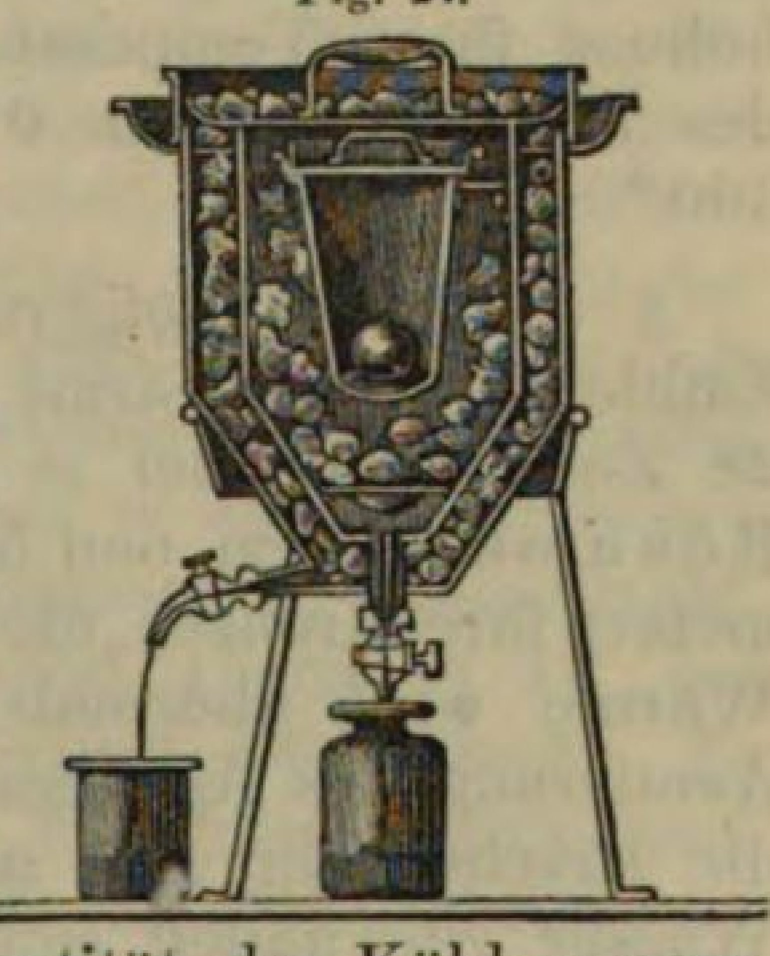
Allgemein nennt man die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um gleiche Gewichte verschiedener Körper um eine gleiche Anzahl von Graden zu erwärmen, die specifische Wärme der Körper, und setzt gewöhnlich, um für die verschiedene spe-

cifische Wärme verschiedener Körper bestimmte Zahlenausdrücke zu haben, die specifische Wärme des Wassers = 1, oder 1000. Hiervon ausgehend ist also die specifische Wärme des Quecksilbers = $^1/_{30}$ = 0,033 oder = $^{1000}/_{30}$ = 33,3. Die specifische Wärme eines Körpers, multiplicirt mit seinem specifischen Gewichte, giebt seine relative Wärme, d. h. die durch eine Zahl ausgedrückte grössere oder kleinere Wärmemenge, welche erfordert wird, um ein bestimmtes Volum des Körpers um eben so viel Grade zu erwärmen, als ein gleiches Volum Wasser. So ist die relative Wärme des Quecksilbers = 33,3 $\times$ 13,6 = 452,88, die relative Wärme des Wassers = 1000 gesetzt. — Zur Ermittelung der specifischen Wärme der Körper kann man mehrere Methoden befolgen, so die Methode

Specifische und relative Wärme;

wie sie ermittelt wird.

Fig. 24.



a) des Eisschmelzens, mit Anwendung des nach Lavoisier benannten Calorimeters (Fig. 24) (vergl. § 21);

b) der Vermischung, welche im Wesentlichen darin besteht, dass man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Körpers bis auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und dann in ein Gefäss mit Wasser eintaucht, dessen Temperatur durch die Abkühlung jenes Körpers erhöht wird; kennt man nun die Quantität des Kühlwassers, hat man ermittelt, welche Temperaturerhöhung es durch die Abkühlung des hineingebrachten Körpers erleidet, so lässt sich daraus die specifische Wärme dieses Körpers berechnen, denn diese verhält sich genau umgekehrt, wie die Temperatur, bis zu welcher gleiche Gewichte verschiedener Körper durch eine gleich grosse Wärmemenge erwärmt werden;

c) der Erkaltung, welche sich darauf gründet, dass gleich grosse Gewichte verschiedener erhitzter Körper zur Abkühlung bis zu einer gewissen Temperatur desto mehr Zeit erfordern, je grösser ihre specifische Wärme ist;

d) der Ausdehnung, welche nur bei gasförmigen Körpern anwendbar ist und sich darauf gründet, dass in einem Manometer eingeschlossene Gase je nach ihrer grösseren oder geringeren Wärmecapacität einer verschiedenen Zeit bedürfen, um, in einem wärmeren Medium befindlich, durch die Erwärmung gleich stark ausgedehnt zu werden.

Die nach der einen oder der anderen dieser verschiedenen Methoden gefundenen Grössen betragen, die specifische Wärme des Wassers = 1000 gesetzt, für

Wasserdampf	847.	Eisen	110.
Atmosph. Luft	267.	Kupfer	95.
Schwefelsauren Kalk	272.	Zink	93.
Kohlensäure	204.	Silber	56.
Quarz	188.	Quecksilber	33.
Schwefel	188.	Platin	31.
Glas	117.	Blei	29.

Verschiedene Aggregatzustände bedingen eine verschiedene Wärmecapacität.

Aus der Vergleichung der specifischen Wärme des Wassers und des Wasserdampfes ergiebt sich, dass ein und dasselbe materielle Substrat bei verschiedenen Aggregatzuständen auch eine verschiedene Wärmecapacität haben kann. Bei Gasen ist die Wärmecapacität im ausgedehnten Zustande grösser, als im comprimirten, daher auch durch Ausdehnung derselben die Temperatur erniedrigt, durch Compression erhöht wird. Nicht minder nimmt auch bei den festen Körpern die Wärmecapacität mit Erhöhung ihrer Temperatur zu; so ist die mittlere Wärmecapacität des Eisens zwischen 0° und 100° = 109,8, zwischen 0° und 300° = 121,8.

Das Sieden.

§ 26. Die Steigerung der Temperatur des Wassers durch Zuführung von Wärme erreicht bei einem Barometerstand von 28 Zoll endlich bei + 100° des Celsius'schen, bei + 80° des Réaumur'schen und bei 212° des Fahrenheit'schen Thermometers ihre Grenze; die dann dem Wasser noch weiter zugeführte Wärme wird abermals latent und verwandt, um eine weitere Aenderung des Aggregatzustandes zu bewirken, welche sich durch die Erscheinung, die man das Sieden nennt, kundgiebt. Das Wasser verwandelt sich in Gas oder Dampf, dessen Volum sehr nahe 1700 Mal grösser ist, als das Volum des Wassers, aus dem es entstanden. In einem Pfund von diesem Dampf ist so viel Wärme im gebundenen Zustande enthalten, als zum Schmelzen von 7⅓ Pfund Eis von 0° oder als zum Erwärmen von 5½ Pfund eiskalten Wassers bis zum Siedepunkt erforderlich, also 550°, wie man sich überzeugt hat, indem man mit Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln den Dampf innerhalb eines mit Eis umgebenen oder mit eiskaltem Wasser gefüllten Raumes sich verdichten liess.

Der Siedepunkt ist, wie bei festen Körpern der Schmelzpunkt, für verschiedene Körper ein verschiedener; unter denselben Verhältnissen, wo der Siedepunkt des Wassers + 100° ist, ist der Siedepunkt des Aethers + 36°, des Weingeistes (0,798) + 78°, des Terpentinöls + 156°, der Schwefelsäure + 326°, des Quecksilbers + 360°.

Dampfwärme.

So verschieden bei verschiedenen geschmolzenen Körpern die Flüssigkeitswärme, so verschieden ist auch bei vergasten die Dampfwärme. Unter allen flüssigen Körpern bindet aber das Wasser bei seinem Uebergange in den luftförmigen Zustand die grösste Wärmemenge und bildet auch in der That den dünnsten Dampf. Das specifische Gewicht desselben ist, das der Luft = 1 gesetzt,

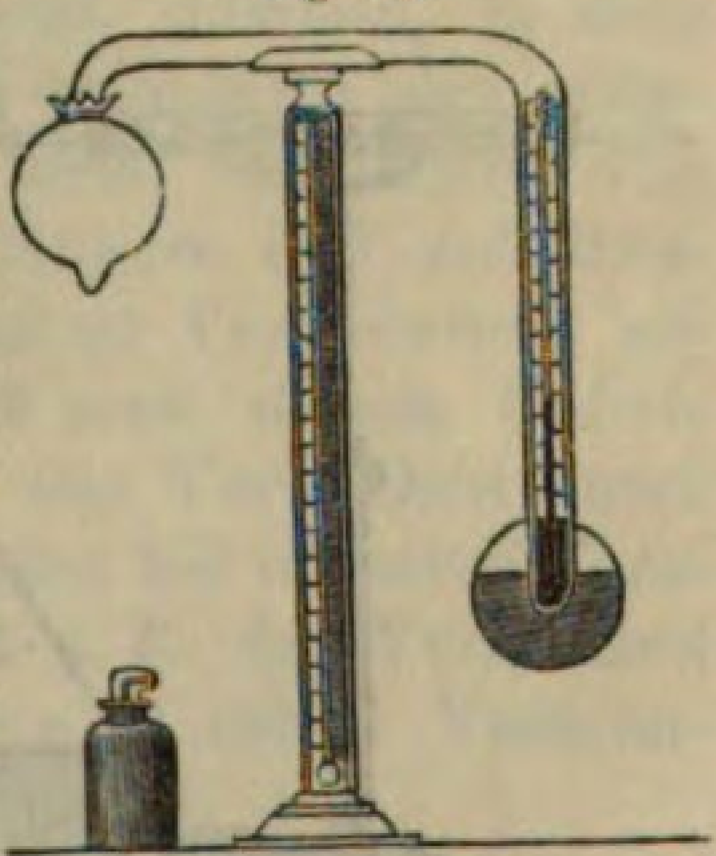
= 0,62. Weingeistdampf, dessen specifisches Gewicht = 1,6 beträgt, enthält nur 214 Wärmeeinheiten gebunden, und Aetherdampf, dessen spec. Gewicht = 2,6, nur 90. Daher auch die verschiedene Menge Kühlwasser, welche bei der Destillation dieser drei Flüssigkeiten zur Abkühlung erfordert wird.

Durch seinen grossen Gehalt an gebundener Wärme ist der siedendheisse Wasserdampf ganz besonders geeignet, um Wärme von einem Feuerherd beliebig, leicht und zweckmässig nach andern Orten hin zu übertragen, und es beruhen hierauf die bei manchen Gewerben so häufig angewandte Dampfkochung, Dampfheizung, Dampfdestillation u. s. w.

§ 27. Die Verdampfung des Wassers, und so auch anderer verdampfbarer Körper, findet übrigens nicht blos bei dessen Siedetemperatur statt, sondern sie geht auch, wie die alltägliche Erfahrung lehrt, bei jeder Temperatur unter dieser vor sich, wofern Raum für die Aufnahme des Dampfes gegeben ist. Solcher Raum ist aber jeder luftleere oder lufterfüllte Raum, welcher nicht bereits mit Wasserdampf gesättigt ist. In dem Maasse aber, als die Temperatur niedriger ist, ist auch die Dichtigkeit des Dampfes, d. h. die absolute Gewichtsmenge desselben in einem gegebenen Raume, geringer, und somit auch seine Spannung, denn diese steht, dem Mariotte'schen Gesetze entsprechend (vergl. § 4), bei jedem Gase in geradem Verhältnisse zu seiner Dichtigkeit. Es lässt sich daher die Gewichtsmenge des in einem bestimmten Raum enthaltenen Wasserdampfes sowohl dadurch bestimmen, dass man ihn auf ein bestimmtes Gewicht eines Wasserdampf absorbirenden Körpers (z. B. Chlorcalcium) sich condensiren lässt, und dann die Gewichtszunahme ermittelt, welche dieser dadurch erfahren, als auch durch Ermittelung seiner Spannung, ausgedrückt in Millimetern nach der Höhe der Quecksilbersäule, welcher der Dampf das Gleichgewicht hält, und welche, wie gesagt, bei einer bestimmten Temperatur einer bestimmten Dichtigkeit entspricht. — Diese letztere Methode ist es besonders, deren man sich unter Zuziehung des Daniell'schen Hygrometers (Fig. 25) bei meteorologischen Beobachtungen zur Bestimmung des Feuchtigkeitszustandes der Luft bedient.

Das Verdampfen.

Fig. 25.



Das Hygrometer

Die Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur wird gewöhnlich Verdunstung genannt; sie geschieht natürlicherweise ebenfalls durch Aufnahme von Wärme aus den, die verdunstenden Körper berührenden Stoffen, welche dadurch abgekühlt werden (Verdunstungskälte). Je flüchtiger ein Körper, d. h. je niedriger sein Siedepunkt, um so rascher geht die Verdunstung vor sich, und um so grösser ist die Kälte, die sich dadurch hervorbringen lässt, wie man sich leicht überzeugen kann,

wenn man die mit Baumwolle oder Mousselin umhüllte Kugel eines Thermometers successiv mit Wasser, Weingeist und Aether befeuchtet. Bei einem und demselben Körper ist der Grad der Erkaltung abhängig von der Menge der innerhalb einer gegebenen Zeit verdunstenden Flüssigkeit. Diese ist aber wieder abhängig von dem Dichtigkeits-, Feuchtigkeits- und Temperaturzustande der Luft, endlich von der Schnelligkeit, mit welcher der erzeugte Dampf aus der Umgebung entfernt wird.

Es gründen sich hierauf die mannigfachen von den Chemikern angewandten Verdunstungs- und Austrocknungsvorrichtungen, z. B.

Verdunstungs- und Austrocknungsapparate.

Fig. 26.

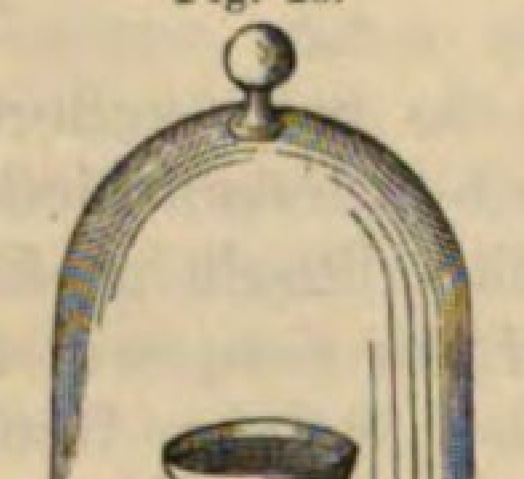
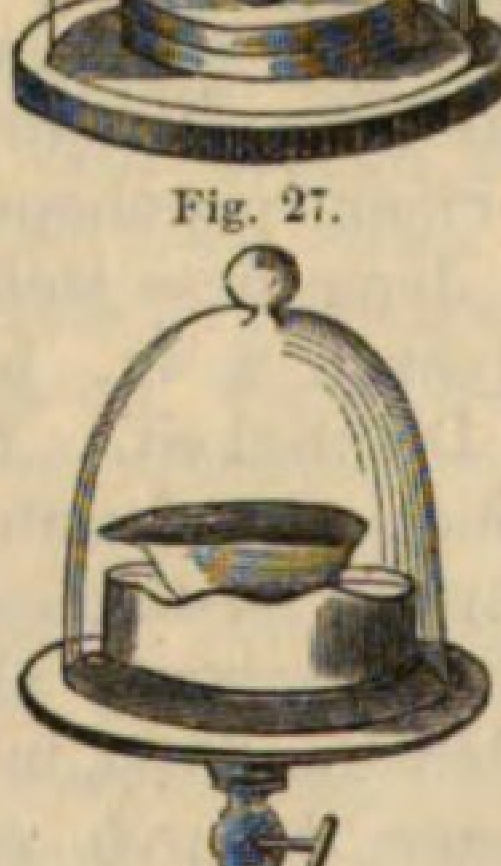


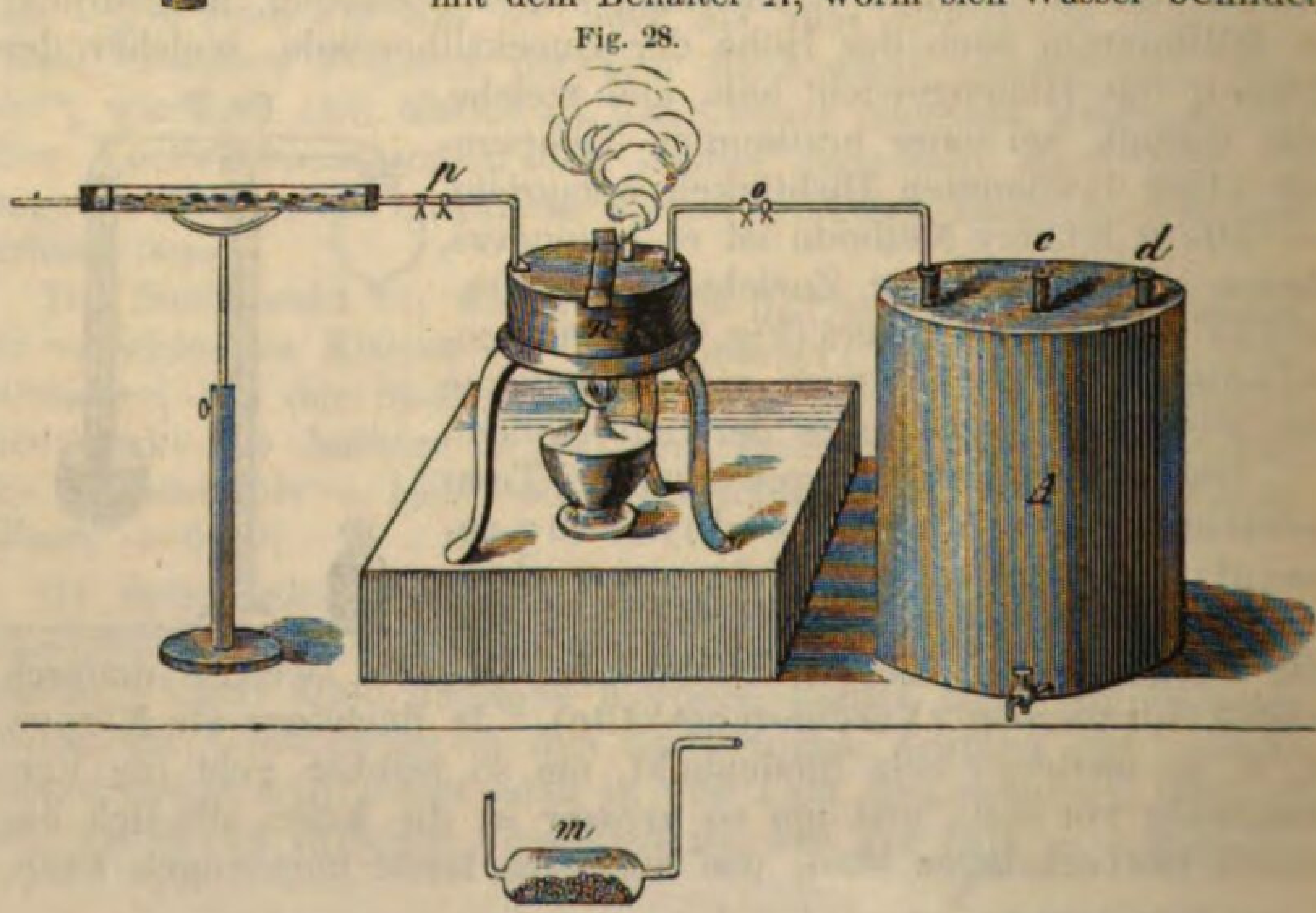
Fig. 27.



a) zum Verdunsten im lufterfüllten oder luftleeren Raume über Schwefelsäure: man stellt die Schaale (Fig. 26) mit der zu verdampfenden Flüssigkeit über eine flache Glas- oder Porcellanschaale, welche concentrirte Schwefelsäure enthält; über das Ganze deckt man eine Glasglocke, deren unterer Rand mit etwas Talg bestrichen wird, um auf der Glasplatte, die unter die Schaale mit Schwefelsäure gelegt wird, luftdicht zu schliessen. Nimmt man anstatt der Glasplatte einen durchbohrten mit Rohr und Hahn versehenen Luftpumpenteller (Fig. 27), welchen man mit der Luftpumpe in Verbindung setzt, und lässt die Verdunstung in der oben angegebenen Weise im luftverdünnten Raume vor sich gehen, so ist sie in noch viel kürzerer Zeit vollendet.

b) Austrocknen in einem Strom warmer trockener Luft (Fig. 28). Die zu trocknende Substanz wird, wo möglich als Pulver, in den horizontalen Theil des Glasgefässes *m* gebracht, welches dann in ein Wasserbad *n*, das man durch eine Lampe oder einen Ofen siedend heiss erhält, gelegt wird. Bei *o* ist das Glasgefäss durch eine Kautschukröhre mit dem Behälter *A*, worin sich Wasser befindet,

Fig. 28.



verbunden, bei *p* aber auf eine gleiche Weise mit einer weiten Glasröhre, die eine Länge von 8 bis 10 Zoll besitzt und welche Stücke von Chlorcalcium enthält. Oeffnet man nun den Hahn des Behälters *A*, so wird in dem Maasse, als das Wasser ausfliesst, Luft durch die Chlorcalciumröhre und das Austrocknungsgefäss hindurchströmen. Das Chlorcalcium entzieht dieser Luft die Feuchtigkeit, sie gelangt daher vollkommen trocken zu den in *m* befindlichen Substanzen, und es dunstet in derselben alle Feuchtigkeit ab. Die Tubulaturen *c* und *d* des Wasserbehälters *A*, gewöhnlich Aspirator genannt, dienen zum Einfüllen des Wassers und zum Entweichen der Luft während des Einfüllens.

Die porösen Thonkrüge (Alcarazas), welche man in Spanien, im nördlichen Afrika und im ganzen Orient zum Abkühlen der Getränke benutzt, verdanken ihre Wirksamkeit ihrer Porosität, vermöge welcher die in ihnen enthaltene Flüssigkeit fortwährend durchsickert, die Aussenfläche feucht erhält und hier verdunstet, wobei in der warmen und trockenen Atmosphäre jener Länder, besonders wenn Luftzug hinzutritt, eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur stattfindet, und zwar unter günstigen Umständen um mehr als 10° unter die Temperatur der Atmosphäre, wenn diese 25—30° beträgt.

§ 28. Der Siedepunkt der flüssigen Körper, somit auch des Wassers, ist übrigens nicht constant, sondern abhängig von der Grösse des darauf lastenden Druckes. Das Wasser siedet nur bei 100°, wenn, wie oben erwähnt, dieser Druck gleich ist dem Druck einer Quecksilbersäule von 28″ Höhe. In dem Maasse, als der atmosphärische Druck zu- oder abnimmt, oder, was dasselbe ist, als das Quecksilber im Barometerrohre steigt und fällt, steigt und fällt auch der Siedepunkt. Bei wenig verschiedenem Barometerstande wirkt eine Veränderung des Luftdruckes von 1 Linie Quecksilberhöhe ein Fallen des Kochpunktes des Wassers um etwa $^1/_{12}$° C., bei sehr vermindertem Barometerstande ist aber die Aenderung grösser; so fand Saussure auf der Spitze des Montblanc, bei 14650 Fuss Höhe und 16 Zoll Barometerstand, den Siedepunkt des Wassers = 84,4° C. Bei dem Verkochen wässeriger Flüssigkeiten hat man sehr häufig die Absicht, gewisse, in dem Wasser aufgelöste, feste Substanzen durch Verdampfen des ersteren in fester Form zu erhalten. Sind nun diese Substanzen von der Art, dass sie durch Einwirkung einer, längere Zeit anhaltenden, hohen Temperatur irgend eine nachtheilige Veränderung erleiden würden (z. B. Rohrzucker), so sucht man diesen Uebelstand eben dadurch zu umgehen, dass man das Verkochen unter niederem Druck, in luftverdünntem Raume, also bei niederer Temperatur vor sich gehen lässt. Dahin gehört z. B. das Verkochen des Zuckersyrups in den sogenannten Howard'schen Vacuum-Pfannen.

Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke.

Verkochen im luftverdünnte Raume.

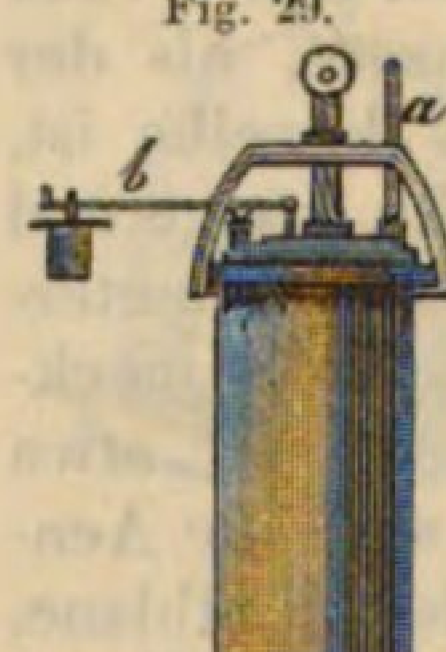
Andererseits kann aber auch durch künstliche Erhöhung des Druckes der Siedepunkt einer Flüssigkeit mehr oder weniger erhöht werden, so z. B. wenn man Wasser in einem Gefäss erhitzt, aus welchem der Dampf nur durch eine verhältnissmässig kleine Oeffnung entweichen kann. Durch eine kleine Oeffnung kann

nämlich nur dann aller Dampf, welcher durch die in jedem Momente in die Flüssigkeit übergehende Wärme erzeugt wird, ausströmen, wenn durch die grössere Spannkraft des Dampfes eine grössere Ausströmungsgeschwindigkeit möglich geworden ist. Jene kann aber nur die Wirkung einer höheren Temperatur sein. — Man benutzt dieses Verhalten, um in gewissen Fällen den mangelnden normalen Luftdruck zu ersetzen. In dem Hospiz auf dem St. Bernhard z. B., wo bei einer Höhe von 6750 Fuss und 22,4 Zoll Barometerstand das Wasser schon bei 92,30° C. siedet, würden sich Speisen nur sehr schwierig in der gewöhnlichen Weise gar kochen lassen, in der angegebenen Weise geschieht dies aber leicht.

Wie man den Siedepunkt des Wassers beliebig erhöhen kann.

Dadurch, dass man an der kleinen Oeffnung des Siedegefässes einen Verschluss anbringt, der sich erst dann öffnet, wenn die Spannkraft der Dämpfe und mithin auch die Temperatur des Wassers, aus dem sie sich erzeugen, eine gewisse Höhe erreicht haben, was man mittelst eines Gewichtes beliebig bestimmen kann, ist es möglich, das Wasser bis zu sehr hoher Temperatur zu erwärmen, ohne dass es kocht, und dadurch Wirkungen zu erlangen, welche durch Wasser von gewöhnlicher Siedetemperatur zu erreichen nicht möglich ist. Ein derartig construirtes Siedegefäss ist der Papin'sche Topf oder Digestor (Fig. 29), so genannt nach seinem Erfinder, Dionys Papin. Dieser Apparat besteht aus einem cylindrischen Gefässe von Kupfer, dessen Wände im Stande sind, einen starken Druck auszuhalten. Eine Oeffnung im Deckel ist durch ein Sicherheitsventil geschlossen, welches man durch ein an den Biegel *b* angehängtes verschiebbares Gewicht beliebig belasten kann. In einer zweiten Oeffnung des Deckels ist ein Thermometer *a* angebracht, um die Temperatur beobachten zu können.

Fig. 29.



Beim Erhitzen des Wassers in verschlossenen Gefässen in der eben beschriebenen Weise nimmt die Spannkraft der Dämpfe, d. h. der Druck, welchen sie auf die einschliessenden Umgebungen ausüben, in viel rascherem Maasse zu, als die Temperatur, wie sich aus der nachstehenden kleinen Tabelle ergiebt.

Spannkraft des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Spannkraft in Atmosphären.	Entsprechende Temperatur.	Druck auf 1 □Centim. in Kilogrmm.
1	100	1,03
1½	112,2	1,53
2	121	2,07
2½	128,8	2,56
3	135,4	3,10
4	145	4,83
5	153	5,20
6	160	6,20
8	172	8,26
10	182	10,33
15	200	15,50

Hieraus beruht im Wesentlichen die Anwendung der gespannten Dämpfe als drückende und bewegende Kraft.

§ 29. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit, somit auch des Wassers, kann übrigens auch bei bleibendem normalen Drucke eine Steigerung erleiden, und zwar sowohl in Folge irgend eines Salzgehaltes der Flüssigkeit, als auch durch Wirkung der Flächenanziehung.

Gleichwie nämlich Salzgehalt den Gefrierpunkt des Wassers (§ 21) erniedrigt, so erhöht ein solcher auch den Siedepunkt. Eine gesättigte Auflösung von Kochsalz (41,2 Salz auf 100 Wasser) siedet bei 108,4° C., von kohlensaurem Kali (205 auf 100 Wasser) bei 133°, von salpetersaurem Kalk (362,2 auf 100 Wasser) bei 151°, von essigsaurem Kali (798,2 auf 100 Wasser) bei 169°, von Chlorcalcium (325 auf 100 Wasser) bei 179,5°. Erhöhung des Siedepunktes durch aufgelöste Stoffe,

Man bedient sich solcher Auflösungen, besonders der letzteren häufig, um innerhalb derselben Abdampfungs- oder Destillationsapparate und deren Inhalt mit grösserer Sicherheit oder auch innerhalb bestimmter Temperaturen zu erwärmen, und bezeichnet sie mit dem Namen **Bad**, daher die Ausdrücke **Wasserbad**, **Chlorcalciumbad**. — Man stellt (Fig. 30) die die Auflösung enthaltende Porcellanschaale auf eine andere kupferne Schaale, deren oberer Rand nach innen horizontal vorsteht; diese Schaale wird mit Wasser oder mit der Chlorcalciumlösung fast gefüllt und dann durch eine untergesetzte Weingeistlampe erhitzt. Um denselben Apparat für grössere und kleinere Schaalen benutzen zu können, ist es gut, mehrere flache, nach innen vertiefte Ringe (Fig. 31) von verschiedener Weite zu haben, mittelst deren man die Oeffnung des kupfernen Gefässes nach Erforderniss verengen kann.

Fig. 30.

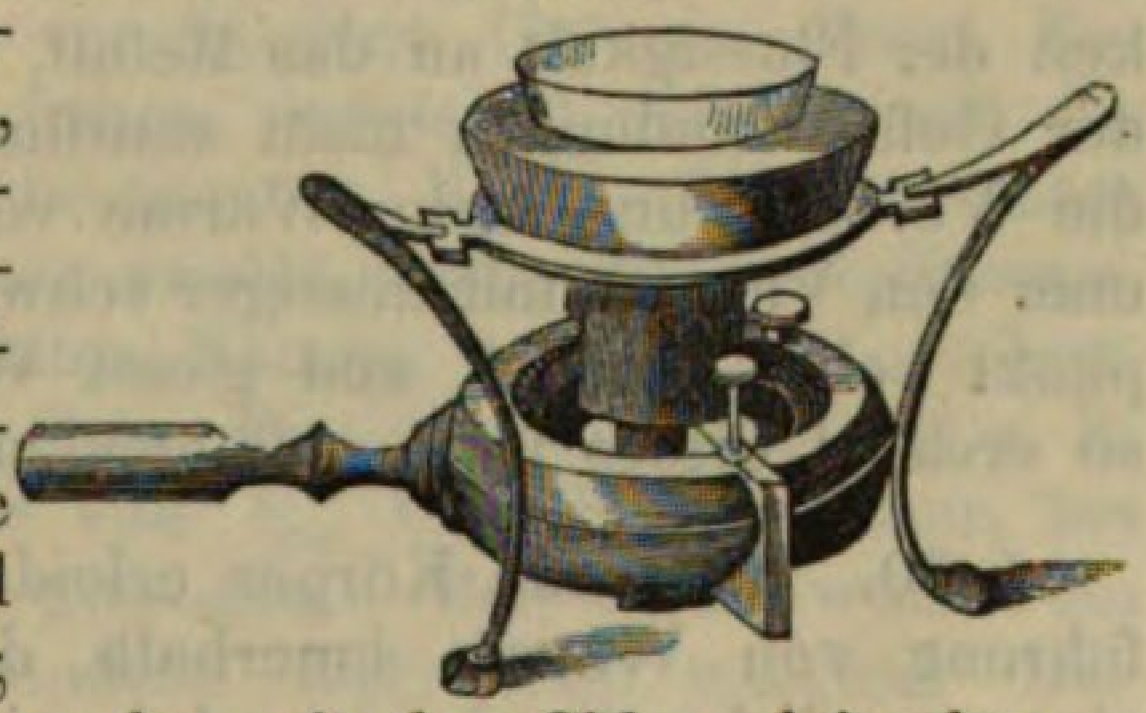


Fig. 31.



Die Wirkung der Flächenanziehung kann ebenfalls, wie erwähnt, unter günstigen Umständen eine Erhöhung des Siedepunktes mancher Flüssigkeit weit über den normalen veranlassen, so bei dem Wasser bis 135°. — Man nimmt solche Erscheinungen besonders dann wahr, wenn die betreffende Flüssigkeit entweder ursprünglich, oder in Folge vorgängiger längerer Erhitzung luftleer ist und sich auch unterhalb ihres normalen Siedepunktes kein Gas aus ihr entwickelt. Eine Folge davon ist das heftige Aufstossen und darauf folgende plötzliche Aufsieden, welche die Destillation mancher Flüssigkeiten (Schwefelsäure, Quecksilber) so unangenehm und gefahrvoll machen. Bei Dampfkesseln können durch Wirkung der Flächenanziehung.

hierdurch sehr gefährliche Explosionen veranlasst werden. — Von anderer Art ist die Erscheinung, welche man gewöhnlich unter dem Namen des Leidenfrost'schen Versuchs begreift und wobei in der Wirklichkeit keine Steigerung des Siedepunktes stattfindet.

Leidenfrost'sches Phänomen.

Leidenfrost, welcher um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zu Duisburg lebte und als Professor an der dortigen Universität fungirte, unterwarf zuerst die Thatsache, dass Wasser, auf eine glühende Metallplatte gegossen, die Tropfenform beibehält und, auf der Platte herumrollend, auffallend langsam verdampft, einer wissenschaftlichen Prüfung, daher auch von späteren Physikern die Erscheinung nach ihm benannt worden. Der Versuch gelingt am besten in einer nicht zu dünnen Schaale aus Silber oder Platin, welche man über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt und worein man nun warmes Wasser langsam eingiesst. Aber nicht blos Wasser, sondern überhaupt alle verdampfbaren Flüssigkeiten sind dazu geeignet. Die Temperatur dieser letzteren erreicht dabei niemals deren Siedepunkt. Die Ursache ist die durch die hohe Temperatur verminderte Adhäsionsfähigkeit der Flüssigkeit an das Metall, in Folge dessen eine Benetzung der Gefässwandungen nicht stattfindet, und die Flüssigkeit durch die Verdampfung mehr Wärme verliert, als sie empfängt. Stellt man den Versuch mit flüssiger schwefeliger Säure an, deren Siedepunkt bei — 10° ist, und giesst Wasser in die rotirende Säure, so erstarrt dieses in der glühenden Schaale zu Eis (Boutigny).

Die Wärme dehnt die Körper aus.

§ 30. Wie alle Körper erleidet auch das Wasser durch Zuführung von Wärme innerhalb des tropfbarflüssigen Zustandes eine räumliche Aenderung, d. h. eine mit der Temperaturzunahme fortschreitende Volumvermehrung, welche bei luftförmigen Körpern am grössten, bei tropfbarflüssigen, mit Ausnahme der flüssigen Kohlensäure, weniger gross, bei festen am kleinsten ist. So werden z. B. beim Erwärmen von 0° bis 100° C.

1000	Cub.-Zoll	Luft . .	zu	1366	Cub.-Zoll,
1000	„	Wasser	„	1045	„
1000	„	Eisen	„	1004	„

Ausdehnung des Wassers durch Erkaltung.

Das Wasser zeigt hierbei aber eine bemerkenswerthe und in ihren Folgen sehr wichtige Eigenthümlichkeit; es bietet nämlich innerhalb einer gewissen Temperatur eine Ausnahme, sogar das Gegentheil von dem so allgemeinen Gesetze, dass die Körper durch die Wärme ausgedehnt werden, dar. Wird eiskaltes Wasser allmälig erwärmt, so zieht es sich fortwährend zusammen, anstatt sich auszudehnen, bis es die Temperatur von + 4° C. erreicht hat, wo dann bei weiterer Erwärmung das Entgegengesetzte, nämlich eine fortschreitende Ausdehnung bis zum Siedepunkte eintritt. Wenn man umgekehrt Wasser von + 4° C. erkaltet, so dehnt es sich aus, so dass es bei 0° denselben Raum

einnimmt, wie bei + 8°. Bei gehöriger Vorsicht kann man, wie schon früher erwähnt, das Wasser um 11—14° unter den Gefrierpunkt abkühlen, ohne dass es erstarrt, und immer fährt es dabei fort, sich auszudehnen. Dieses eigenthümliche Verhalten des Wassers ist für die gesammte Oekonomie der Natur von grosser Wichtigkeit und eine der wesentlichsten Bedingungen für die Erhaltung des organischen Lebens auf der Erde.

Was man unter Gewicht versteht.

§ 31. Eine ganz besondere Berücksichtigung verdient die verschiedene Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen bei Feststellung dessen, was man als absolutes und specifisches Gewicht bezeichnet. Gewicht im Allgemeinen nennt man bekanntlich die Summe des Druckes, welchen ein jeder Körper, in Folge des durch die Anziehungskraft der Erde bedingten Bestrebens desselben, dem Mittelpunkte der Erde sich zu nähern, auf seine Unterlage ausübt. Der Betrag dieses Druckes ist proportional der Masse des Körpers und heisst absolutes Gewicht, wenn dabei auf das Volum keine Rücksicht genommen wird, specifisches, richtiger relatives Gewicht, wenn letzteres gleichzeitig in Betracht kommt.

Preussisches Gewicht und Maass.

Um nun für vorkommende verschiedene Grössen dieses Betrags bestimmte Ausdrücke zu haben, vergleicht man sie mit der Summe des Druckes, den ein bestimmtes Volum Wasser unter bestimmten äusseren Verhältnissen ausübt, und setzt diese Summe, welche man mit einem bestimmten Namen, z. B. Pfund, belegt, als Grundeinheit des Gewichts fest. Das preussische Pfund z. B. soll gleich sein dem Gewichte von $^1/_{66}$ Cub.-Fuss Wasser, bei 18,75° C. im luftleeren Raume gewogen. Bei + 4° würde ein Cub.-Fuss Wasser nicht 66, sondern 66,1 Pfund wiegen. Das Pfund wird eingetheilt in 32 Loth à 4 Quentchen à 4 Richtpfennige à 256 Richtpfennigtheile. Das medicinische Pfund ist gleich $^3/_4$ vom bürgerlichen und wird eingetheilt in 12 Unzen à 8 Drachmen à 3 Scrupel à 20 Gran. Der Raum, den 64 Cub.-Zoll Wasser bei 18,75° C. einnehmen, bildet unter dem Namen preussisches Quart die Einheit des Hohlmaasses, und es wiegt demnach ein Quart reines Wasser bei 18,75° C. 64mal das Gewicht eines Cub.-Zolles desselben Wassers, also 293$^1/_3$ Gran × 64 = 39 Unzen 57 Gran. Das Berliner Quart ist = 36 Unzen.

Metrisches Maass u. Gewicht.

In wissenschaftlichen chemischen und physikalischen Schriften werden gewöhnlich, wenn von Maass und Gewicht die Rede ist, der grossen Bequemlichkeit wegen, und weil deren Werthe allgemein bekannt sind, die französischen Maass- und Gewichtsbezeichnungen gebraucht. Dem französischen Maass- und Gewichtssysteme liegt aber als Normallängenmaass der Meter zum Grunde, dessen Länge gleich sein soll dem zehnmillionsten Theile eines Erdmeridianquadranten, von dem im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts durch eine Commission französischer Physiker und Mathematiker 2 Zehntheile (von Dünkirchen bis Barcellona) mit

einem grossen Aufwande von geistigen und materiellen Kräften gemessen wurden. Der **Meter** ist = 3,07844 pariser und = 3,186 preussischen oder rheinländischen Fuss. Die Vielfache und die Unterabtheilungen desselben werden nach dem Decimalsystem gebildet und durch Vorsetzung von griechischen Zahlwörtern im ersten und von lateinischen im letzteren Falle bezeichnet. So

Französisches Maass.

1 Meter......	= 3,186199 Fuss preuss. oder	= 3 neue und	
	= 38,234388 Zoll preuss.	= 3,07844 alte Par. F.	
1 Dekameter	= 10 Meter	= 31,86199 Fuss pr.	
1 Hektometer	= 100 „	= 318,6199 „	„ = *ca.* 26½ pr. Rth.
1 Kilometer	= 1000 „	= 3186,199 „	„ = *ca.* 265½ „ „
1 Myriameter	= 10,000 „	= 31861,99 „	„ = *ca.* 2655 „ „
			= 1,327 Meile.
1 Decimeter	= $^1/_{10}$ Meter	= 3,82349 Zoll preuss.	
1 Centimeter	= $^1/_{100}$ „	= 4,58813 Lin. „	
1 Millimeter	= $^1/_{1000}$ „	= 0,4588 „ „	

Als Einheit des Gewichts wird das Gewicht des Inhalts eines mit Wasser von 4° C. gefüllten hohlen Würfels, dessen jede Seite 1 Centimeter hoch und breit ist, welcher also ein Cubik-Centimeter fasst, angenommen, mit dem Namen **Gramme** belegt und dessen Vielfache und Unterabtheilungen wie die des Meters gebildet und bezeichnet.

Französisches Gewicht.

1 Gramme ist	= 0,068418272 Loth preuss. oder	= 16,4204 Gr. pr.
1 Dekagramme	= 10 Grmm.	= 164,204 Gran preuss.
1 Hektogramme	= 100 „	= 6,8418272 Loth preuss.
1 Kilogramme*)	= 1000 „	= 68,418272 „ „ oder
		= 2,138 preuss. Pfund.
1 Decigramme	= $^1/_{10}$ Grmm.	= 1,642 Gran preuss.
1 Centigramme	= $^1/_{100}$ „	= 0,1642 „ „
1 Milligramme	= $^1/_{1000}$ „	= 0,01642 „ „

Die Einheit des Hohlmaasses bildet der **Liter**, ein hohler Würfel, dessen jede Seite ein Decimeter hoch und breit ist, welcher folglich 1000 Cub.-Centimeter oder 1000 Grmm. Wasser von + 4° fasst. Der Liter ist ferner sehr nahe = 55,9 preuss. Cub.-Zoll oder = 0,8733386 preuss. Quart, und fasst somit sehr nahe 34¼ Unzen Wasser von + 4° C.

Die Körper haben eine verschiedene Dichtigkeit.

§ 32. Vergleicht man gleich grosse Gewichtsmengen verschiedener Körper mit dem Raume, den sie einnehmen, so findet sich, dass letzterer ein sehr verschiedener, oder, was dasselbe ist, dass gleich grosse Volume verschiedener Körper ungleich schwer sind, d. h. eine variable Menge wiegender Theile (Masse) einschliessen, woraus hervorgeht, dass die irdischen Körper eine verschiedene Dichtigkeit besitzen. So wiegt z. B. ein Goldwürfel fast noch einmal so viel als ein gleichgrosser Würfel aus Silber; es ist das Gold folglich fast noch einmal so dicht als

*) Das halbe Kilogramme = 500 Grmm. gilt unter dem Namen Zollgewichtspfund in dem deutschen Zollverein und ferner in allen Fällen in Hessen-Darmstadt, Sachsen, Baden und in der Schweiz. 100 solcher Pfunde = 50 Kilogrm. machen 1 Zollcentner aus. In Frankreich heissen 100 Kilogramme 1 metrischer Centner, der sonach = 2 Zollcentner ist. Das Zollpfund = $34\frac{2}{8}$ Loth des gegenwärtigen preuss. Gewichts, soll auch in Preussen als gesetzliches Pfund eingeführt und in 30 Loth à 10 Quentchen à 10 Cent à 10 Korn eingetheilt werden. Das Korn würde demnach sehr nahe gleich sein ¼ Gran.

Silber. Um möglichst einfache und bestimmte Zahlenausdrücke für die so verschiedene Dichtigkeit der verschiedenen Körper zu gewinnen, vergleicht man dieselben gewöhnlich mit der Dichtigkeit des Wassers bei einer angegebenen Temperatur, welche Dichtigkeit man mit 1 bezeichnet, und nennt die Zahlen, welche ausdrücken, um wieviel kleiner oder grösser als 1 die Dichtigkeit anderer Körper ist, wie schon erwähnt, **specifisches Gewicht**, eigentlich richtiger, **relatives Gewicht**. Man findet z. B., dass bei + 4° C. Specifisches Gewicht.

1 Cub.-Zoll	Wasser	wiegt	294	preuss.	Gran,
1 „	Blei	„	3366	„	„
1 „	Gold	„	5699	„	„

Es ist folglich, das specifische Gewicht des Wassers = 1 gesetzt, das specifische Gewicht des Bleies $= \frac{3366}{294} = 11,45$, das specifische Gewicht des Goldes $= \frac{5694}{294} = 19,4$.

Die Kenntniss des specifischen Gewichts der Körper ist für die Erkennung und Beurtheilung derselben bezüglich ihrer Reinheit und ihres relativen Werthes sehr wichtig, daher auch das dahin führende Experiment von dem Chemiker sehr häufig zu solchen Zwecken vorgenommen wird. Gold z. B., dessen specifisches Gewicht man geringer als 19 gefunden, kann kein reines Gold sein, ebenso Zinn, dessen specifisches Gewicht mehr als 7,3 beträgt. Viele flüssige chemische Handelsartikel bestehen nicht aus dem allein, was der Name andeutet, sondern sie sind Auflösungen oder Mischungen aus diesem letzteren in oder mit Wasser. Das Wirksame in diesen Flüssigkeiten ist nun entweder bei gleichem Volum schwerer als Wasser (wie z. B. bei den Mineralsäuren, den alkalischen Laugen), oder es ist leichter (wie z. B. bei den destillirten geistigen Flüssigkeiten, beim Salmiakgeist u. A.). Je schwerer daher die Flüssigkeiten, desto reicher sind die ersteren und desto ärmer die letzteren an wirksamer Substanz, und in demselben Verhältnisse ist ihr pecuniärer Werth ein grösserer oder ein geringerer. Man findet allgemein das specifische Gewicht eines Körpers, wenn man sein absolutes Gewicht durch das Gewicht eines gleich grossen Volums Wasser dividirt. Bei Flüssigkeiten unterliegt die Ausführung des Versuchs keiner Schwierigkeit. Man bedient sich gewöhnlich kleiner Gläschen, die die beistehende Gestalt (Fig. 32) haben und durch einen unten spitz zulaufenden, durchbohrten, eingeriebenen Glasstöpsel sich verschliessen lassen. Sie werden **Pyknometer**, Dichtigkeitsmesser, genannt. Die Capacität der Gläschen für reines Wasser von bestimmter Temperatur (10°, 15° oder 17,5° C.) wird ein- für allemal bestimmt. Will man nun das specifische

Ermittelung des specifischen Gewichts mittelst des Pyknometers.

Fig. 32.

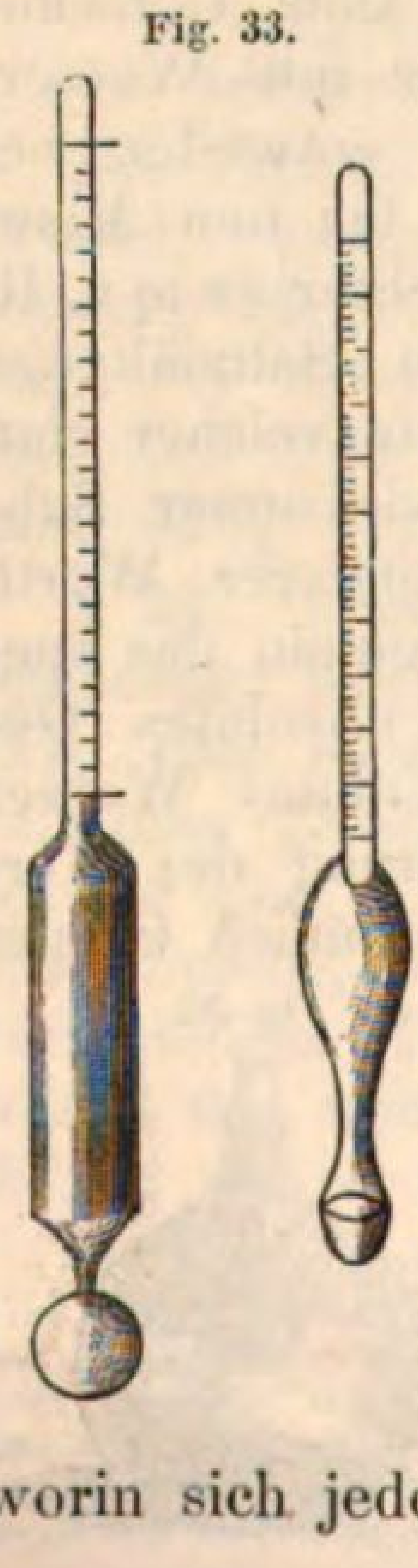


Gewicht irgend einer Flüssigkeit bestimmen, so füllt man in einem Raume, dessen Temperatur der festgestellten entspricht, das Gläschen genau voll mit der Flüssigkeit und bestimmt dann auf einer genauen Tarirwage deren Menge. Die Data zur Berechnung des specifischen Gewichts der fraglichen Flüssigkeit (absolutes Gewicht derselben und eines gleich grossen Wasservolums) sind nun bekannt. Angenommen, es fasse das Gläschen 15,55 Grmm. oder 1555 Centigrmm. Wasser, von einer käuflichen Salpetersäure aber 22,25 Grmm. oder 2225 Centigrmm., so ergiebt sich für das specifische Gewicht der fraglichen Säure $\frac{2225}{1555} = 1,43$. Von reinem Weingeist fasse dasselbe Gläschen 1360 Centigrmm., so ist das specifische Gewicht dieses Weingeistes $\frac{1360}{1555} = 0,874$. — Da nun sowohl für Salpetersäure als für Weingeist auf genaue Versuche gegründete Tabellen vorhanden sind, welche den, bestimmten specifischen Gewichten entsprechenden, Gehalt der ersteren an wirklicher Säure, des letzteren an wirklichem Weingeist angeben, so ist es nun leicht, durch Nachschlagen dieser Tabellen den Gehalt der geprüften Flüssigkeiten an wirksamem Bestandtheile kennen zu lernen. —

Ermittelung des spec. Gew. durch das Aräometer.

Obwohl diese Methode für alle tropfbaren Flüssigkeiten gleich gut anwendbar ist, so sind doch im gewöhnlichen Leben mehrere Abänderungen derselben in Gebrauch, bei denen man von der Waage Umgang nimmt. Eine der am häufigsten angewandten derartigen Methoden ist die mittelst der sogenannten *Aräometer* oder *Senkwagen* (Fig. 33), welche entweder für alle oder nur für besondere Flüssigkeiten (Alkoholometer, Saccharometer u. s. w.) eingerichtet sind und deren Construction auf den Erfahrungssatz sich gründet, *dass ein in einer Flüssigkeit schwimmender Körper in diese um desto tiefer einsinkt, je geringer, um desto weniger tief, je grösser deren Dichtigkeit ist.*

Fig. 33.

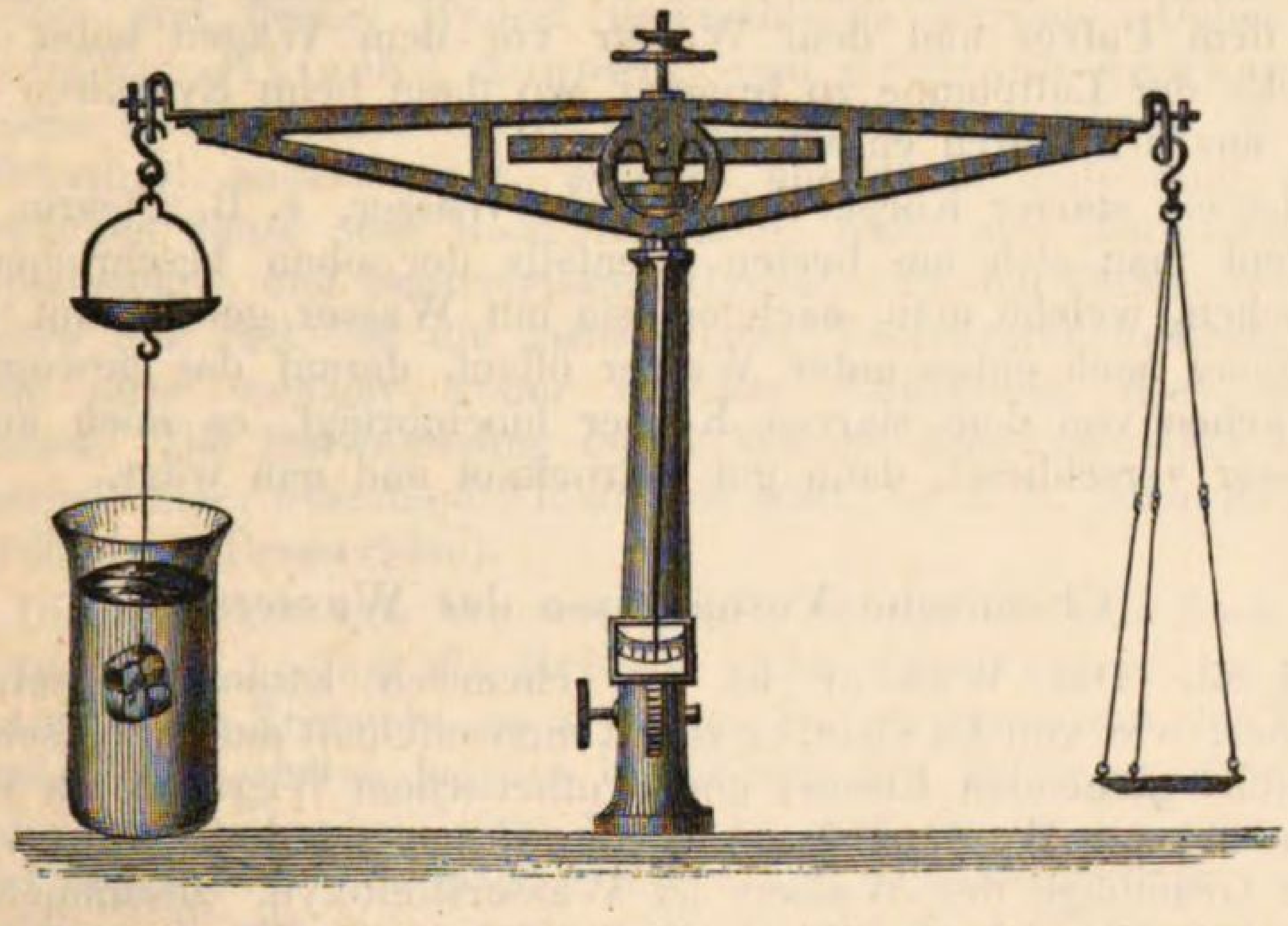


Behufs der Ermittelung des specifischen Gewichts fester Körper muss man natürlicherweise ein anderes Verfahren befolgen. Von dem nach *Archimedes* benannten Lehrsatze: *dass ein Körper in eine Flüssigkeit getaucht, um so viel weniger als ausserhalb wiegt, als das Gewicht der aus der Stelle getriebenen Flüssigkeit beträgt,* — ausgehend, hängt man an das Häkchen der kurzen Schaale einer sogenannten hydrostatischen Waage, worin sich jede gute Tarirwaage leicht verwandeln lässt, den zu

bestimmenden Körper mittelst eines Pferdehaares oder eines feinen Golddrahtes an (Fig. 34), bestimmt zuerst durch Auflegen

Ermittelung des spec. Gew. fester Körper.

Fig. 34.



von Gewichten auf die andere Waageschaale das absolute Gewicht g des Körpers, lässt ihn dann in Wasser eintauchen und stellt durch Auflegen von Gewichten auf die kurze Schaale das Gleichgewicht wieder her. Das Gewicht a, welches hierzu erforderlich gewesen, ist das Gewicht eines dem Volum des Körpers gleich grossen Volums Wasser, folglich $\frac{g}{a}$ das specifische Gewicht des Körpers $= s$.

Ist der Körper, dessen specifisches Gewicht bestimmt werden soll, in Wasser löslich, so wird anstatt des Wassers eine andere Flüssigkeit, worin derselbe sich nicht löst und deren specifisches Gewicht vorher genau ermittelt worden ist, z. B. Weingeist, Terpentinöl, angewandt und der berechnete Quotient s mit dem specifischen Gewichte der benutzten Flüssigkeit s^1 multiplicirt.

Für feinkörnige oder pulverförmige Körper, wo die Aufhängungsmethode nicht ausführbar ist, wendet man ein Glasfläschchen mit etwas weiter Mündung und gut passendem, durchbohrtem Glasstöpsel an, von dem man ein- für allemal ermittelt hat, wie viel Wasser es bei einer bestimmten Temperatur fasst. Man tarirt das Gläschen auf einer Waage, schüttet dann eine beliebige Menge von dem fraglichen Körper hinein, bestimmt genau dessen Gewicht, füllt hierauf das Gläschen genau mit Wasser voll, und bestimmt, wieviel davon nun zu solchem Zwecke nothwendig gewesen. Was jetzt das Gläschen an Wasser weniger fasst als ursprünglich, entspricht dem Gewicht eines dem Volum

des Körpers gleich grossen Volums Wasser. Bei Pulvern, oder überhaupt porösen Körpern, kann dadurch ein erheblicher Irrthum entstehen, dass diese sehr hartnäckig Luft in den Poren zurückhalten. In solchem Falle ist es nothwendig, das Gläschen mit dem Pulver und dem Wasser vor dem Wägen unter die Glocke der Luftpumpe zu bringen, wo dann beim Evacuiren die Luft aus den Poren entweicht.

Ist ein starrer Körper leichter als Wasser, z. B. Stearin, so bedient man sich am besten ebenfalls der oben beschriebenen Gläschen, welche man, nachdem sie mit Wasser gefüllt, mit der Oeffnung nach unten unter Wasser öffnet, darauf das gewogene Stückchen von dem starren Körper hineinbringt, es noch unter Wasser verschliesst, dann gut abtrocknet und nun wägt.

Chemische Verhältnisse des Wassers.

Zusammensetzung des Wassers.

§ 33. Das Wasser ist ein chemisch zusammengesetzter Körper, wie von Lavoisier zuerst unzweifelhaft auf analytischem (mittelst glühenden Eisens) und synthetischem Wege (durch Verbrennen von Wasserstoffgas) nachgewiesen worden. Die wägbare Grundlage des Wassers ist Wasserstoffoxyd, zusammengesetzt dem Gewichte nach aus 1 Gewichtstheile Wasserstoff und 8 Gewichtsth. Sauerstoff, und wird durch das Zeichen HO (vgl. § 47) dargestellt.

Das Wasser geht chemische Verbindungen

Das Wasser ist vollkommen neutral, geht aber nichtsdestoweniger mannigfaltige chemische Verbindungen mit anderen Körpern ein. Man nennt diese wasserhaltigen chemischen Zusammensetzungen, wenn dadurch für dieselben keine bestimmte Structur bedingt wird, Hydrate, und unterscheidet deren drei verschiedene Arten, nämlich:

Hydrate, worin das Wasser die Stelle einer Säure vertritt, wie z. B. im Kali-, Natron- und Kalkhydrate;

Hydrate, worin es die Stelle einer Base vertritt, wie z. B. in den meisten Säuren in ihren concentrirtesten Formen, ohne jedoch in dem einen wie in dem andern Falle die neutralisirende Wirksamkeit einer Säure oder einer Base auszuüben; endlich:

Hydrate, worin das Wasser die Stelle eines Salzes einnimmt und durch ein solches vertreten werden kann, wie in dem gewöhnlichen Bittersalz und dem Zinkvitriol (vgl. § 326).

Auf diese verschiedene Rolle des Wassers in den chemischen Zusammensetzungen beziehen sich die Ausdrücke: saures, basisches und salinisches Wasser.

Das Eingehen von Wasser in eine chemische Verbindung in Form von Hydratwasser ist stets, wie jedes Vorsichgehen chemischer Verbindung, von Wärmeentwickelung begleitet. Das Löschen des Kalks ist eine solche Hydratation, daher auch die

dabei sich kundgebende bedeutende Wärmeentwickelung. Manche Säuren und Basen sind einer Hydratation in mehrfachen Verhältnissen fähig, so z. B. die Schwefelsäure, von der ein erstes, zweites und drittes Hydrat unterschieden werden. Daher die Ausdrücke: einfach-, doppelt- und dreifach-gewässert. Manche Hydrate sind durch Wärme zersetzbar, wie z. B. das Kalkhydrat, andere nicht, sondern nur durch Zuführung einer wirklichen Säure oder Base, wie z. B. Kali- und Natronhydrat, Salpetersäure- und Schwefelsäure-Hydrat. In den Fällen, wo das erstere der Fall, ist die erforderliche Temperatur mehrentheils mehr oder weniger höher als der Siedepunkt des reinen Wasser. Die Entwässerung durch Wärme findet zuweilen sogar innerhalb einer wässrigen Flüssigkeit statt, so z. B. beim Kupferoxydhydrat (Bremerblau). — in mehrfachen Verhältnissen ein.

Die Fähigkeit des Wassers, gegen Säuren wie eine Basis sich zu verhalten, bedingt die Existenz vieler dieser ersteren in nicht neutralisirtem Zustande, so z. B. der Salpetersäure und der Kleesäure. Sie zerfallen bei der Entziehung des Hydratwassers entweder in verschiedene neue Producte, aus denen die ursprüngliche Säure sich nicht wieder unverkürzt regeneriren lässt — es zerfällt z. B. die Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure, die Kleesäure in Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas —, oder sie werden in sogenannte Anhydride verwandelt, welche nicht sauer sind und nur nach Wiederaufnahme des verlorenen Hydratwassers ihre früheren sauren Eigenschaften wieder erlangen, z. B. Phosphorsäure, Weinsäure, Milchsäure.

§ 34. Verschieden vom hydratischen Wasser ist das Krystallisationswasser, d. h. diejenige Wassermenge, welche in die Zusammensetzung einer Säure, einer Base oder eines Salzes eingeht, wenn diese aus dem wässrigflüssigen Zustande, also aus wässriger Lösung, in den regelmässig begrenzten starren Zustand übergehen, oder, mit anderen Worten, krystallisiren, und von dieser selbständigen regelmässigen Gestaltung unzertrennlich ist. — Krystallisationswasser.

Die Wassermenge, welche eine Substanz beim Krystallisiren aufnimmt, kann für verschiedene Substanzen eine verschiedene sein, kann also nicht *a priori* bestimmt, sondern muss für jede Substanz durch Versuch ermittelt werden. Sie kann aber auch für eine und dieselbe Substanz verschieden ausfallen, wenn die äusseren Verhältnisse, besonders in Bezug auf Temperatur, unter den die Krystallisation vor sich geht, sich ändern. Jedenfalls ist dann die Form aber auch eine andere, und es bedingt somit ein bestimmter Gehalt an Krystallwasser auch eine bestimmte Form. So krystallisirt das schwefelsaure Natron aus einer heissgesättigten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in klinorhombischen Säulen mit 56 % Krystallwasser, diese lösen sich in der Wärme in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser auf und aus der Lösung

Ein und derselbe Körper kann eine verschiedene Menge Krystallwasser aufnehmen.

krystallisiren, wenn diese in einem bedeckten Gefässe bei einer Temperatur zwischen + 7° und + 12° hingestellt wird, doppelt vierseitige Pyramiden mit 50 % Krystallwasser heraus. Lässt man dagegen die Lösung bei + 33° krystallisiren, so entstehen rhombische Octaëder, welche wasserfrei sind. Es bedingt also, wie aus dem zuletzt angeführten Beispiele hervorgeht, eine regelmäss'ge Gestaltung bei einem aus einer wässrigen Flüssigkeit hervorgegangenen festen Körper nicht immer einen Gehalt an Krystallwasser, vielmehr giebt es sehr viele krystallisationsfähige Körper, die beim Auskrystallisiren aus der wässrigen Lösung auch unter den gewöhnlichen Verhältnissen kein Krystallwasser aufnehmen, so z. B. Kochsalz, Salpeter, schwefelsaures Kali.

Krystallisationswasserhaltige Körper können ohne Ausnahme durch Erwärmung innerhalb einer mit Feuchtigkeit nicht gesättigten Luft entwässert werden, und zwar übersteigt die hierzu erforderliche Temperatur sehr selten den Siedepunkt des Wassers und ist sehr häufig viel niedriger. Man nennt die Erscheinung dann verwittern oder fatesciren.

Die Aufnahme von Krystallwasser ist von Wärmeentwickelung begleitet.

Die Aufnahme von Krystallisationswasser seitens eines durch Erhitzen oder Verwittern entwässerten Körpers ist, wie die Hydratation, stets von Wärmeentwickelung begleitet. Uebergiesst man z. B. in einer Schaale wasserleeres Chorcalcium mit etwas mehr als seinem gleichen Gewicht Wasser, so findet eine sehr starke Erwärmung statt, und die Lösung verwandelt sich beim Erkalten fast vollständig in ein festes Aggregat von krystallisirtem Chlorcalcium mit fast 50 % Krystallwasser. — Uebergiesst man in einem kleinen dünnwandigen Becherglase sechs Loth staubiges wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd mit reichlich zwei Loth Wasser unter Umrühren mit einem Glasstabe, so verwandelt sich das weisse Pulver sogleich unter sehr starker Erhitzung in eine hellblaue Masse von gewässertem schwefelsauren Kupferoxyd.

Das Wasser als Lösungsmittel.

§ 35. Eine wesentliche Verschiedenheit von dem eben beschriebenen Verhalten bietet sich dar, wenn das Wasser auf irgend einen Körper nur als Auflösungsmittel wirkt, d. h. ohne irgend eine chemische Verbindung mit dem Körper einzugehendemselben nur den eigenen flüssigen Zustand verleiht, mit andern Worten, ihn auflöst. Solcher Vorgang ist in der Wirklichkeit niemals von Erwärmung, sondern umgekehrt von Erkaltung, also Wärmebindung begleitet. Nur scheinbar trifft das nicht zu, wenn Salze, welche im krystallisirten Zustande viel Krystallwasser enthalten, im entwässerten Zustande zur Auflösung verwandt werden. Bei der ersten Berührung des entwässerten Salzes mit dem Wasser nämlich nimmt das erstere zunächst das ihm zukommende Krystallwasser auf, es wird also Wasser che-

misch gebunden und es findet folglich Entwickelung von Wärme statt, deren Menge mehr beträgt, als nöthig ist, um den sich auflösenden Theil des Salzes aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Dieser Ueberschuss wird durch das Gefühl wahrgenommen. Hatte man dagegen das Salz krystallisirt angewandt, so wird sowohl das starre Salz, als auch dessen starres Krystallwasser flüssig, folglich Wärme verschluckt, und, wie man gewöhnlich sagt, Kälte erzeugt. Es ist dies bei Anwendung sogenannter erkaltender Umschläge sehr zu berücksichtigen, da sonst leicht durch Anwendung scheinbar eines und desselben Mittels ganz entgegengesetzte Wirkungen hervorgerufen werden können. Das Lösen ist von Abkühlung begleitet.

Die Grösse der Abkühlung beim einfachen Auflösen der Körper in Wasser ist übrigens für verschiedene Körper, auch wenn sie einander in chemischer Beziehung sehr nahe stehen, sehr verschieden und *a priori* nicht bestimmbar. So ruft ein Theil Chlornatrium (Kochsalz) beim Vermischen mit 4 Theilen Wasser, während es sich löst, eine Temperaturerniedrigung um nur 1,9° C. hervor, während Chlorkalium unter denselben Verhältnissen ein Sinken der Temperatur um 11,4° C. veranlasst (Benutzung dieser Thatsache zur Prüfung des Kochsalzes auf einen Gehalt an Chlorkalium). 1 Th. salpetersaures Ammoniumoxyd (flammender Salpeter) mit 1 Th. Wasser übergossen, löst sich auf, und es findet dabei eine Temperaturerniedrigung von + 10 bis auf — 15 $^1/_2$ ° statt, eben so 5 Th. Salpeter, 5 Th. Salmiak und 16 Th. Wasser. Setzt man zu letzterem Gemenge noch 8 Th. Glaubersalz zu, so sinkt die Temperatur bis auf — 20°. 8 Th. Glaubersalz, mit einem Gemische aus 3 Th. Salzsäure von 1,16 und 2 Th. Wasser übergossen, bringen eine Erkaltung von + 20 bis auf — 10° hervor. Nimmt man anstatt flüssigen Wassers gestossenes Eis oder Schnee, so ist die Erkaltung noch grösser, weil das Eis, indem es durch die prädisponirende Anziehung des Salzes zum Wasser flüssig wird, selbst noch viel Wärme verschluckt. So veranlassen bei richtigem Verfahren 10 Th. gestossenes Eis mit verschiedenen hygroskopischen Salzen folgende Temperaturerniedrigungen: mit 3 $^1/_3$ Th. Kochsalz von 0° auf 20°, mit 4 Th. Salmiak und eben so viel Kochsalz von 0° auf — 25°; mit 15 Th. krystallisirtem Chlorcalcium von 0° auf — 30°. Kochsalz und Eis sind die von den Conditoren am gewöhnlichsten angewandten Materialien, oder, wenn Eis nicht vorhanden, Glaubersalz und Chlorwasserstoffsäure. Die Grösse der Abkühlung ist bei verschiedenen Körpern verschieden. Kältemischungen.

Eben so wenig ist auch *a priori* bestimmbar, ob ein Körper in Wasser löslich sein werde oder nicht. Unter den einfachen Stoffen sind nur die Halogenkörper (Chlor, Brom, Iod) im Wasser löslich, obwohl auch nur in sehr geringer Menge. Die Säuren, Basen, Salze sind in Wasser theils löslich, theils nicht, doch ist im Allgemeinen die Anzahl der löslichen überwiegend. Bei

Ein und derselbe Körper kann eine verschiedene Menge Krystallwasser aufnehmen.

krystallisiren, wenn diese in einem bedeckten Gefässe bei einer Temperatur zwischen + 7° und + 12° hingestellt wird, doppelt vierseitige Pyramiden mit 50 % Krystallwasser heraus. Lässt man dagegen die Lösung bei + 33° krystallisiren, so entstehen rhombische Octaëder, welche wasserfrei sind. Es bedingt also, wie aus dem zuletzt angeführten Beispiele hervorgeht, eine regelmäss'ge Gestaltung bei einem aus einer wässrigen Flüssigkeit hervorgegangenen festen Körper nicht immer einen Gehalt an Krystallwasser, vielmehr giebt es sehr viele krystallisationsfähige Körper, die beim Auskrystallisiren aus der wässrigen Lösung auch unter den gewöhnlichen Verhältnissen kein Krystallwasser aufnehmen, so z. B. Kochsalz, Salpeter, schwefelsaures Kali.

Krystallisationswasserhaltige Körper können ohne Ausnahme durch Erwärmung innerhalb einer mit Feuchtigkeit nicht gesättigten Luft entwässert werden, und zwar übersteigt die hierzu erforderliche Temperatur sehr selten den Siedepunkt des Wassers und ist sehr häufig viel niedriger. Man nennt die Erscheinung dann verwittern oder fatesciren.

Die Aufnahme von Krystallwasser ist von Wärmeentwickelung begleitet.

Die Aufnahme von Krystallisationswasser seitens eines durch Erhitzen oder Verwittern entwässerten Körpers ist, wie die Hydratation, stets von Wärmeentwickelung begleitet. Uebergiesst man z. B. in einer Schaale wasserleeres Chorcalcium mit etwas mehr als seinem gleichen Gewicht Wasser, so findet eine sehr starke Erwärmung statt, und die Lösung verwandelt sich beim Erkalten fast vollständig in ein festes Aggregat von krystallisirtem Chlorcalcium mit fast 50 % Krystallwasser. — Uebergiesst man in einem kleinen dünnwandigen Becherglase sechs Loth staubiges wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd mit reichlich zwei Loth Wasser unter Umrühren mit einem Glasstabe, so verwandelt sich das weisse Pulver sogleich unter sehr starker Erhitzung in eine hellblaue Masse von gewässertem schwefelsauren Kupferoxyd.

Das Wasser als Lösungsmittel.

§ 35. Eine wesentliche Verschiedenheit von dem eben beschriebenen Verhalten bietet sich dar, wenn das Wasser auf irgend einen Körper nur als Auflösungsmittel wirkt, d. h. ohne irgend eine chemische Verbindung mit dem Körper einzugehendemselben nur den eigenen flüssigen Zustand verleiht, mit andern Worten, ihn auflöst. Solcher Vorgang ist in der Wirklichkeit niemals von Erwärmung, sondern umgekehrt von Erkaltung, also Wärmebindung begleitet. Nur scheinbar trifft das nicht zu, wenn Salze, welche im krystallisirten Zustande viel Krystallwasser enthalten, im entwässerten Zustande zur Auflösung verwandt werden. Bei der ersten Berührung des entwässerten Salzes mit dem Wasser nämlich nimmt das erstere zunächst das ihm zukommende Krystallwasser auf, es wird also Wasser che-

misch gebunden und es findet folglich Entwickelung von Wärme statt, deren Menge mehr beträgt, als nöthig ist, um den sich auflösenden Theil des Salzes aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Dieser Ueberschuss wird durch das Gefühl wahrgenommen. Hatte man dagegen das Salz krystallisirt angewandt, so wird sowohl das starre Salz, als auch dessen starres Krystallwasser flüssig, folglich Wärme verschluckt, und, wie man gewöhnlich sagt, Kälte erzeugt. Es ist dies bei Anwendung sogenannter erkaltender Umschläge sehr zu berücksichtigen, da sonst leicht durch Anwendung scheinbar eines und desselben Mittels ganz entgegengesetzte Wirkungen hervorgerufen werden können.

Das Lösen ist von Abkühlung begleitet.

Die Grösse der Abkühlung beim einfachen Auflösen der Körper in Wasser ist übrigens für verschiedene Körper, auch wenn sie einander in chemischer Beziehung sehr nahe stehen, sehr verschieden und *a priori* nicht bestimmbar. So ruft ein Theil Chlornatrium (Kochsalz) beim Vermischen mit 4 Theilen Wasser, während es sich löst, eine Temperaturerniedrigung um nur 1,9° C. hervor, während Chlorkalium unter denselben Verhältnissen ein Sinken der Temperatur um 11,4° C. veranlasst (Benutzung dieser Thatsache zur Prüfung des Kochsalzes auf einen Gehalt an Chlorkalium). 1 Th. salpetersaures Ammoniumoxyd (flammender Salpeter) mit 1 Th. Wasser übergossen, löst sich auf, und es findet dabei eine Temperaturerniedrigung von + 10 bis auf — $15\frac{1}{2}$° statt, eben so 5 Th. Salpeter, 5 Th. Salmiak und 16 Th. Wasser. Setzt man zu letzterem Gemenge noch 8 Th. Glaubersalz zu, so sinkt die Temperatur bis auf — 20°. 8 Th. Glaubersalz, mit einem Gemische aus 3 Th. Salzsäure von 1,16 und 2 Th. Wasser übergossen, bringen eine Erkaltung von + 20 bis auf — 10° hervor. Nimmt man anstatt flüssigen Wassers gestossenes Eis oder Schnee, so ist die Erkaltung noch grösser, weil das Eis, indem es durch die prädisponirende Anziehung des Salzes zum Wasser flüssig wird, selbst noch viel Wärme verschluckt. So veranlassen bei richtigem Verfahren 10 Th. gestossenes Eis mit verschiedenen hygroskopischen Salzen folgende Temperaturerniedrigungen: mit $3\frac{1}{3}$ Th. Kochsalz von 0° auf 20°, mit 4 Th. Salmiak und eben so viel Kochsalz von 0° auf — 25°; mit 15 Th. krystallisirtem Chlorcalcium von 0° auf — 30°. Kochsalz und Eis sind die von den Conditoren am gewöhnlichsten angewandten Materialien, oder, wenn Eis nicht vorhanden, Glaubersalz und Chlorwasserstoffsäure.

Die Grösse der Abkühlung ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

Kältemischungen.

Eben so wenig ist auch *a priori* bestimmbar, ob ein Körper in Wasser löslich sein werde oder nicht. Unter den einfachen Stoffen sind nur die Halogenkörper (Chlor, Brom, Iod) im Wasser löslich, obwohl auch nur in sehr geringer Menge. Die Säuren, Basen, Salze sind in Wasser theils löslich, theils nicht, doch ist im Allgemeinen die Anzahl der löslichen überwiegend. Bei

Verschiedene Körper haben eine ungleiche Löslichkeit.

den löslichen ist übrigens der Grad der Löslichkeit ein sehr verschiedener. Für manche ist wohl die 500fache Wassermenge und darüber zur Auflösung erforderlich, für andere kaum die halbfache. Wärme steigert in den allermeisten Fällen das Lösungsvermögen des Wassers, in manchen Fällen sogar in sehr hohem Grade, so z. B. beim salpetersauren und chlorsauren Kali und beim schwefelsauren Natron, welches letztere von eiskaltem Wasser die achtfache Menge, von Wasser von + 33° nur $^1/_3$ zur Auflösung bedarf. Bei manchen Salzen nimmt die Löslichkeit mit der Erwärmung in einem sehr einfachen Verhältnisse zu, so dass wenn ihre Löslichkeit bei 0° gefunden und die Zunahme der Löslichkeit durch Temperaturerhöhung um 1° ermittelt ist, hieraus die Löslichkeit bei jeder gegebenen Temperatur berechnet werden kann. So lösen 100 Th. Wasser von 0° 29,23 Chlorkalium auf, und für jeden Grad Temperaturerhöhung 0,2738 weiter, bei + 40° folglich $29{,}23 + (0{,}2738 \times 40) = 40{,}182$. Auf ähnliche Weise verhalten sich schwefelsaures Kali, Chlorbaryum und schwefelsaure Magnesia. Manche Körper sind in heissem Wasser nicht erheblich löslicher als in kaltem, z. B. Kochsalz; einige sind sogar in heissem Wasser minder löslich, z. B. der säurefreie und der citronensaure Kalk (Benutzung dieser letzteren Thatsache zur Unterscheidung der Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure von einander). Doch sind dies seltene Ausnahmen von der allgemeinen Regel.

Was man unter gesättigte Lösung versteht.

Man nennt eine Lösung **gesättigt**, wenn sie so viel von der auflöslichen Substanz enthält, als das Auflösungsmittel bei der gegebenen Temperatur aufzulösen vermag. Gehört die aufgelöste Substanz zu denjenigen, welche in heissem Wasser weit löslicher sind als in kaltem, so wird eine heissgesättigte Lösung derselben beim Erkalten einen Theil des Aufgelösten fallen lassen. Stellt man z. B. eine in der Siedehitze gesättigte Auflösung von chlorsaurem Kali, bei welcher Temperatur 100 Theile Wasser 60 Th. von dem Salz auflösen, zum Erkalten hin, so krystallisiren 54 Theile heraus, die Flüssigkeit, welche zurückbleibt, nennt man **Mutterlauge**. Durch Verdunsten und abermaliges Erkaltenlassen gewinnt man von Neuem Krystalle. War das chlorsaure Kali mit einem anderen Salz (z. B. Chlorkalium) vermengt gewesen, welches wegen seiner geringen Menge oder wegen seiner grösseren Löslichkeit in der erkalteten Flüssigkeit noch vollständig gelöst bleiben kann, so ist es in der Mutterlauge enthalten, während die entstandenen Krystalle nur noch so viel davon zurückhalten, als der Menge der Mutterlauge entspricht, von der sie durchdrungen sind. Es ist daher das Auflösen in siedendem Wasser und Abkühlenlassen behufs der Abscheidung eines Theiles der aufgelösten Substanz eine sehr häufig angewandte Operation, um gewisse Substanzen, welche durch geringe Mengen anderer verunreinigt sind, zu reinigen. Man nennt es **Umkrystallisiren** oder

Reinigung durch Umkrystallisation. Hat ein Salz Neigung, grosse Krystalle zu bilden, wie z. B. Alaun, Salpeter, Soda, so muss bei der eben erwähnten Reinigungsmethode dem dadurch entgegengewirkt werden, dass man die Krystallisation nicht langsam und ruhig, sondern rasch und unter stetem Bewegen der Flüssigkeit vor sich gehen lässt, gegenfalls würden grosse Krystalle entstehen, welche im Innern Mutterlauge eingeschlossen zurückhalten und dadurch die Reinigung sehr erschweren. So aber entsteht ein Krystallmehl, welches durch Verdrängung oder sogenanntes Decken sich leicht von aller unreinen Mutterlauge befreien lässt. Man schüttet das Krystallmehl in ein conisches Gefäss (Fig. 35) von Glas, gebranntem Thon oder Holz, je nach der Grösse, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen wird, bedeckt es mit einer kreisrunden Scheibe von weissem Fliesspapier, deren Rand nach oben umgeschlagen ist, und giesst dann langsam etwas reines kaltes Wasser oder eine kalte gesättigte Lösung desselben, aber reinen Salzes auf. Das Wasser oder die Lösung sickert langsam durch das Papier und durch das Salz und drängt alle Mutterlauge daraus aus. Anstatt Wasser benutzt man wohl zuweilen Weingeist als verdrängende Flüssigkeit, wenn das zu reinigende Salz darin unlöslich, das zu verdrängende aber löslich ist, wie z. B. um salpetersauren Strontian von anhängendem salpetersaurem Kalk zu befreien.

Reinigung durch Decken oder Verdrängung.

Fig. 35.



Die Scheidung verschiedener Salze durch Krystallisation wird ausserdem noch besonders begünstigt durch das vielen Salzen inwohnende Bestreben, bei ihrer Ausscheidung aus einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel sich eigenthümlich und verschiedenartig zu gestalten und sich so von anderen zu sondern, denen dieselbe Gestaltungsweise nicht zukommt, so z. B. Kalisalpeter, welcher vorherrschend in prismatischen Säulen, und Natronsalpeter, welcher vorherrschend in Rhomboëdern krystallisirt. **Isomorphe Salze**, d. h. Salze von gleicher Krystallform und gleicher stöchiometrischer Constitution, lassen sich aber durch Krystallisation nicht scheiden, so Ammoniak- und Kali-Alaun, wenn sie nicht etwa eine bedeutend verschiedene Löslichkeit besitzen, wie z. B. Kali- und Natron-Alaun; endlich sind gewisse Salze auch bei ungleicher Krystallform und ungleichem Lösungsvermögen durch Krystallisation nicht scheidbar, weil sie zu Doppelsalzen mit neuen Eigenschaften sich vereinigen, wie z. B. schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali, weinsteinsaures Kali und weinsteinsaures Natron.

Wodurch die Reinigung durch Krystallisation erschwert oder begünstigt wird.

Uebersättigt wird eine Lösung genannt, welche eine grössere Menge Salz aufgelöst enthält, als der Temperatur derselben entspricht. Solche abnorme Erscheinungen bieten z. B. das unter-

schwefeligsaure, schwefelsaure und essigsaure Natron und eben so das Chlorcalcium dar. Sie ist dem Nichtgefrieren des Wassers beim Erkalten unterhalb des Gefrierpunktes analog, eine sogenannte Ueberschmelzung (S. 22). Sehr geringfügige Ursachen rufen in solchen Lösungen plötzlich eine Krystallisation hervor und zwar unter starker Erwärmung.

Wechselzersetzung der Salze.

§ 37. Zwei verschiedene Salze oder überhaupt zwei verschiedene zusammengesetzte Körper in wässeriger Lösung zusammengebracht, zersetzen sich nicht selten gegenseitig in Folge eines wechselseitigen Austausches der Bestandtheile (doppelte Wahlanziehung, reciproke Verwandtschaft), und zwar findet eine derartige Zerlegung immer statt, wenn das eine der resultirenden Producte unlöslich oder auch nur schwerer löslich ist, als beide einzelne Salze.

Essigsaurer Baryt und salpetersaures Natron, salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron, Iodkalium und Chlorquecksilber, salpetersaures Bleioxyd und chromsaures Kali.

Entgegengesetzte Zersetzungserscheinungen auf nassem und trockenem Wege.

Nicht selten sind die hier sich darbietenden Zersetzungsvorgänge entgegengesetzt denen auf trockenem Wege. So verwandeln sich Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniumoxyd, in wässeriger Lösung zusammengebracht, in Chlorammonium, welches gelöst bleibt, und kohlensaures Calciumoxyd, welches niederfällt. Lässt man dagegen diese beiden Producte trocknen und bei höherer Temperatur auf einander einwirken, so werden die beiden ursprünglichen Stoffe wieder regenerirt. Aehnlich verhält es sich mit Chlorbaryum und schwefelsaurem Kalk; auf nassem Wege entsteht Chlorcalcium und schwefelsaurer Baryt, auf trockenem Wege aus diesen beiden letzteren schwefelsaurer Kalk und Chlorbaryum. Sogar in wässerigen Lösungen findet zuweilen bei verschiedenen Temperaturverhältnissen eine entgegengesetzte Zersetzungsweise statt. So bereitet man salzsaure Magnesia und Glaubersalz auf nassem Wege durch gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz bei einer Kälte von — 3°, wobei Glaubersalz, das bei dieser Temperatur wenig löslich ist, anschiesst, und sehr lösliche salzsaure Magnesia in der Mutterlauge zurückbleibt. Erwärmt man dagegen eine gemischte Auflösung von salzsaurer Magnesia und Glaubersalz bis 30° und dampft bei dieser Temperatur weiter ab, so fällt Kochsalz als krystallinisches Pulver nieder und schwefelsaure Magnesia bleibt in der Flüssigkeit.

Den beim Zusammenbringen von zwei Auflösungen (z. B. von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Baryt) sich erzeugenden und abscheidenden festen Körper (kohlensaurer Baryt) nennt man Niederschlag oder Präcipitat, den Vorgang Fällung, Präcipitation, den Körper endlich, der diese veranlasst, Fällungsmittel. Durch Filtration (Fig. 36) wird der Niederschlag von der Flüssigkeit, worin er sich suspendirt findet, getrennt und durch

Auswaschen, Aussüssen, d. h. durch allmäliges Zufliessenlassen von reinem Wasser (Fig. 37), vollständig davon befreit, gereinigt.

Das Filtriren und Aussüssen.

Fig. 36.

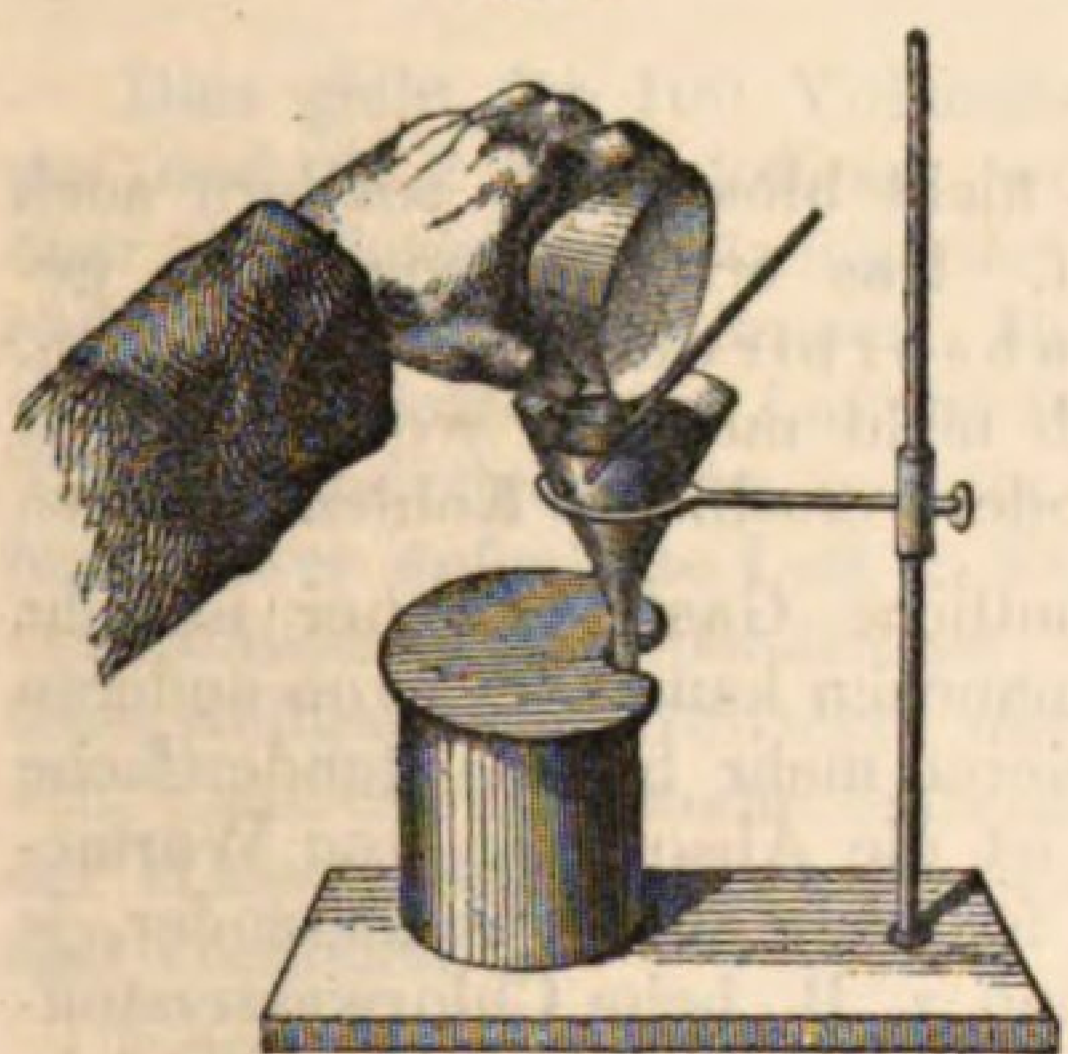
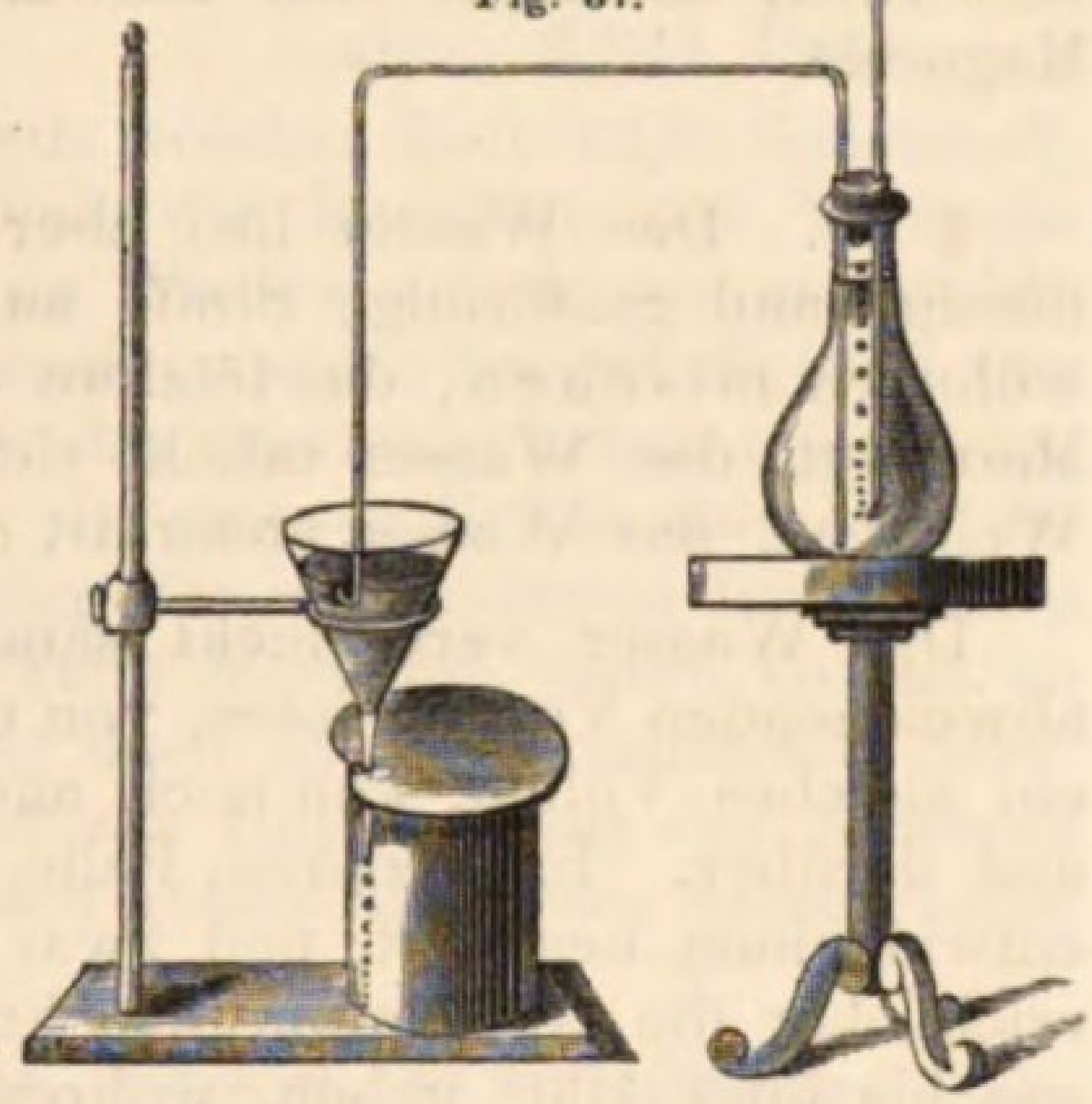


Fig. 37.



Endlich geht auch zwischen zwei Salzen, von denen das eine eine starke Säure mit einer schwachen Base (z. B. schwefelsaures Eisenoxyd), das andere umgekehrt eine schwache Säure mit einer starken Base (essigsaures Kali) verbunden enthält, stets ein Wechseltausch der Bestandtheile vor sich, gleichviel, ob nur das eine oder beide resultirende Producte löslich sind. In letzterem Falle ist natürlicherweise keine Fällung wahrzunehmen, und man erkennt, dass eine Wechselzersetzung stattgefunden hat, entweder aus der Farbe oder aus gewissen Eigenthümlichkeiten der Mischung, welche keiner der einzelnen Lösungen zukommen.

Wechselzersetzung ohne Fällung.

Fast farblose schwefelsaure Eisenoxydlösung giebt mit ganz farbloser essigsaurer Kalilösung eine rothe Flüssigkeit, in Folge des nun darin enthaltenen essigsauren Eisenoxyds. Zwei wasserklare Auflösungen von Alaun und essigsaurem Natron, welche jede für sich erhitzt, keinerlei Trübung erleiden, geben eine Mischung, welche beim Erhitzen sich sehr stark trübt, in Folge der nun darin vorhandenen essigsauren Thonerde.

Damit eine Wechselzersetzung eintrete, ist es übrigens nicht durchaus erforderlich, dass beide Substanzen gelöst seien; in vielen Fällen reicht es hin, dass es nur mit einer der Fall sei, obwohl die Zersetzung allerdings in solchem Falle immer viel langsamer und auch selten vollständig vor sich geht. So zwischen schwefelsaurem Baryt und kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali. Nicht selten üben auch hier verschiedene Temperaturen einen merkwürdigen, zuweilen ganz entgegengesetzten Einfluss aus, dessen Kenntniss besonders für die richtige Würdigung mancher geologischer Erscheinungen wichtig ist. So verwandelt sich z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps), bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlen-

Einfluss der Temperatur auf Zersetzungsvorgänge.

saurer Magnesia (Magnesit) in Wechselwirkung gebracht, in eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia unter Bildung von kohlensaurem Kalk. Lässt man umgekehrt eine Auflösung des ersteren Salzes in hoher Temperatur (bei + 200°) auf kohlensauren Kalk einwirken, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und kohlensaure Magnesia.

Verhalten des Wassers gegen luftförmige Stoffe.

§ 38. Das Wasser löst aber nicht blos feste, sondern auch flüssige und gasförmige Stoffe auf. Das erstere nennt man gewöhnlich mischen, das letztere absorbiren, verschlucken. Man sagt, das Wasser mischt sich nicht mit Oel, wohl aber mit Weingeist, das Wasser absorbirt oder verschluckt Kohlensäuregas.

Das Wasser verschluckt sämmtliche Gasarten, aber in sehr abweichenden Verhältnissen, von manchen kaum $^1/_{40}$, von anderen ein gleiches Volum, von noch anderen mehr bis das Hundertfache und darüber. In letzterem Falle ist die Absorption von Wärmeentwickelung begleitet, und zwar ist diese um so bedeutender, je reichlicher die Absorption; sie kann z. B. beim Chlorwasserstoffgas bis über 100° gehen, während sie bei Kohlensäuregas höchstens $^1/_4$° beträgt. Gase, welche durch starken Druck verflüssigbar sind, werden vom Wasser reichlicher aufgenommen, als permanente Gase; jedoch steht die leichtere Verdichtbarkeit nicht immer in Verhältniss mit der reichlicheren Absorption; so ist Chlorwasserstoffgas weit schwieriger verdichtbar, und doch weit reichlicher absorbirbar, als Schwefeligsäuregas, was aber höchst wahrscheinlich daher rührt, dass Chlorwasserstoff sich mit Wasser zu einem Hydrate chemisch verbindet, schwefelige Säure aber nicht.

Einfluss des Druckes und der Temperatur.

Unter welchem äusseren Drucke auch ein minder leicht vom Wasser absorbirbares Gas stehe, immer nimmt das Wasser bei derselben Temperatur gleich viel Maasse von ihm auf, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, also dem Gewichte nach von einem Gase, wenn es sich unter einem doppelten Luftdrucke befindet, noch einmal so viel, und wenn es sich unter dem halben Luftdrucke befindet, halb so viel, als wenn es unter dem einfachen Luftdrucke sich befindet. Dem verstärkten und verminderten Drucke ähnlich wirken Erkaltung und Erwärmung, durch welche das Volum des Gases ebenfalls verringert oder vergrössert wird, so dass das Wasser von jedem Gase in der Kälte ein grösseres Gewicht verschluckt, als in der Wärme.

Bietet man dem Wasser ein Gemenge von zwei Gasen zur Absorption dar, so absorbirt es beide Gase im Verhältnisse ihrer Absorbirbarkeit und ihrer Expansion in dem Gemenge. Es haben z. B. Versuche über die Auflöslichkeit des Sauerstoffgases und des Stickstoffgases in Wasser ergeben, dass diese für ersteres Gas dem Volum nach 0,046, für das letztere 0,025 beträgt, folglich löst ein Maass Wasser aus der Luft

$$\text{von Sauerstoffgas } 0{,}046 \times \frac{21}{100} = 0{,}966$$
$$\text{„ Stickstoffgas } 0{,}025 \times \frac{79}{100} = 1{,}975$$
$$\text{also } 2{,}941 \text{ Proc.}$$

Dies giebt für 100 Volumtheile solcher Luft 32,8 Sauerstoffgas und 67,2 Stickstoffgas, womit die Resultate der Versuche über die Zusammensetzung der im Wasser aufgelösten atmosphärischen Luft übereinstimmen. Dieser grössere Sauerstoffgehalt der im Wasser aufgelösten Luft ist für das thierische Leben in Flüssen, Teichen und Seen sehr wichtig. In grossen Höhen aber, wo die im Wasser aufgelöste Luft in Folge des verminderten Luftdruckes verhältnissmässig expandirt ist, kann hierdurch deren Gehalt an Sauerstoffgas dem Gewichte nach doch so sehr vermindert werden, dass es nicht mehr hinreicht zur Unterhaltung des Athmens der Wasserthiere, daher auch in den hohen Alpenseen keine Fische sich vorfinden. Zusammensetzung der im Wasser enthaltenen Luft.

§ 39. Aus der Fähigkeit des Wassers, so mannigfaltige Substanzen aufzulösen, geht hervor, dass das natürlich vorkommende Wasser kein reines Wasser sein könne, sondern stets mehr oder weniger fremdartige Stoffe enthalten müsse. Man unterscheidet im gemeinen Leben Regenwasser, Flusswasser, Quellwasser und Seewasser. — Das Regenwasser, wenn es reinlich und auch einige Zeit nach dem Beginn des Regens aufgefangen worden, ist ziemlich reines Wasser; es kann nur geringe Mengen (etwa $2\frac{1}{2}$ Volumprocente) von atmosphärischen Gasen und ausserordentlich kleine Spuren von mineralischen Bestandtheilen enthalten, und ist daher fast zu allen Zwecken, wozu reines Wasser erforderlich, anwendbar. — Das Flusswasser ist auch im günstigsten Falle schon minder rein, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwas davon in einer polirten silbernen Schaale vollständig verdunsten lässt, — die vorher blanke Metallfläche erscheint blind in Folge eines geringen Rückstandes an mineralischen Stoffen, deren Menge zwischen $^1/_{10000}$ und $^5/_{10000}$ schwankt. Dieser Rückstand beträgt am meisten, wenn das Wasser innerhalb bewohnter Orte oder nahe an seinem Ausfluss aus solchen geschöpft worden, und besteht gewöhnlich aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, kohlensaurer und schwefelsaurer Magnesia, Kochsalz und organischer Materie. Ausserdem enthält das Flusswasser, wie das Regenwasser, immer grössere oder geringere Spuren von Ammoniumsalzen und atmosphärischen Gasen. Regen- und Flusswasser werden in der gewöhnlichen Sprachweise weiches Wasser genannt. — Das Quellwasser, d. h. das aus dem Innern der Erde hervorquellende Wasser, ist mehrentheils viel reicher an mineralischen Substanzen als das Flusswasser, und zwar sind diese von zweierlei Verschiedenheit der natürlichen Wässer.

Art. Es sind nämlich mineralische Substanzen, welche an und für sich im Wasser löslich sind und vom Wasser ohne Zuthun eines anderen Stoffes aufgenommen werden (schwefelsaurer und salzsaurer Kalk, schwefelsaure und salzsaure Magnesia, Kochsalz), wenn das Wasser durch Erdschichten fliesst, in denen sie enthalten sind; oder es sind Mineralsubstanzen, welche an und für sich in reinem Wasser sich nicht lösen, wohl aber, wenn das Wasser Kohlensäure enthält (kohlensaure und phosphorsaure Kalk- und Talkerde, kohlensaures Eisenoxydul). Die Kohlensäure ist aber ein nie fehlender Bestandtheil der Quellwässer, folglich enthält auch alles Quellwasser durch Vermittelung der Kohlensäure mehr oder weniger von den genannten Salzen gelöst, und zwar immer in viel grösserer Menge als Flusswasser, dessen Kohlensäuregehalt immer nur sehr gering sein kann in Folge des Bestrebens dieser letzteren, in die Atmosphäre zu diffundiren, und der grossen Oberfläche, welche die Flüsse der Luft darbieten. Der grössere Kohlensäuregehalt des Quellwassers bedingt dessen Vorzug als Trinkwasser, andererseits aber auch dessen Unanwendbarkeit zu gewissen häuslichen Zwecken, besonders zum Kochen der Speisen. Wird nämlich das Quellwasser erwärmt, so entweicht zunächst die Kohlensäure und die durch Vermittelung derselben aufgelösten mineralischen Substanzen fallen nieder. Das Wasser wird trübe und die Wandungen des Gefässes bedecken sich mit einem erdigen Ansatze, welcher, wenn das Erwärmen solchen Wassers in demselben Gefässe häufig wiederholt wird, endlich zu einer dicken Kruste (Pfannstein, Kesselstein) sich ansammelt und in Dampfkesseln nicht selten zu sehr nachtheiligen Erscheinungen Veranlassung giebt. Fleisch, Hülsenfrüchte und dergleichen mehr, in solches Wasser gelegt und damit erwärmt, werden davon durchdrungen, die mineralischen Substanzen lagern sich in denselben ab und machen sie hart. Daher die Bezeichnung hartes Wasser, welche man im gemeinen Leben solchem Wasser giebt.

Quellwasser ist gutes Trinkwasser,

aber zu gewissen technischen Zwecken untauglich.

Hartes Wasser ist auch noch zu manchen technischen Zwecken nicht gut anwendbar, z. B. in der Färberei, wo es nicht selten durch seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk einen nicht unerheblichen Verlust an Farbestoff veranlasst. Ist man nun aber doch genöthigt, in dem einen oder dem andern der genannten Fälle eines solchen Wassers sich zu bedienen, so ist es gut, es durch vorgängiges Aufkochen und Klärenlassen in weiches Wasser zu verwandeln. Beim Sieden entweicht die Kohlensäure, die kohlensauren Erdsalze werden zum grössten Theil abgeschieden und fallen nieder; das abgeklärte Wasser zeigt nun jene Uebelstände nicht mehr oder doch nur in viel geringerem Grade. Diese Methode ist indess nicht wohl anwendbar, wenn es sich um grosse Wassermengen handelt; z. B. Behufs der Speisung von Dampfkesseln. In solchem Falle kann man ohne Erwärmung mittelst

sehr dünner Kalkmilch sehr nahe denselben Zweck, die Entfernung der kohlensauren Erdsalze, erreichen. Zu dem in grossen Bassins angesammelten Wasser setzt man in kleineren Portionen von mit Wasser zu einer Milch gelöschtem Kalk zu, bis eine abfiltrirte Probe weder durch kohlensäurefreies, noch durch kohlensaures Ammoniak irgend eine Trübung erleidet. Eine Trübung durch ersteres Reagens würde noch vorhandenen kohlensauren Kalk andeuten, eine Trübung durch das zweite Reagens würde zu erkennen geben, dass bereits zu viel von der Kalkmilch zugesetzt worden ist, und dass, um diess zu verbessern, von demselben Wasser zugemischt werden muss. Bei dieser Operation wird die freie Kohlensäure durch den zugesetzten kohlensäurefreien Kalk hinweggenommen und der ursprünglich aufgelöst gewesene und der neu entstandene kohlensaure Kalk fallen nieder, während das Wasser nun rein geworden ist.

Wie man den kohlensauren Kalk und

Enthält hartes Wasser nicht bloss kohlensauren, sondern auch schwefelsauren Kalk (Gyps), so ist es besonders durch den letzteren zum Waschen mit Seife nicht anwendbar. Die Seife ist ein Salz, bestehend aus Kali oder Natron als Basis, und Oel- oder Talgsäure; mit schwefelsaurem Kalk in wässeriger Lösung zusammengebracht, findet zwischen beiden eine Wechselzersetzung statt und in Folge dessen entsteht Kalkseife, die im Wasser unlöslich ist, sich daher niederschlägt, an die Wäsche anhängt und deren Reinigung hindert. Durch Erwärmen allein kann solches gypshaltiges Wasser nicht verbessert werden, wohl aber, wenn demselben etwas kohlensaures Natron (Soda) oder kohlensaures Kali (Pottasche) zugesetzt wird. Diese Salze zersetzen den Gyps, indem sie sich mit demselben wechselseitig in kohlensauren Kalk, welcher niederfällt und ohne Nachtheil ist, und in schwefelsaures Alkali, welches aufgelöst bleibt und ebenfalls keinen Nachtheil mit sich führt, verwandeln. Etwas mehr kohlensaures Alkali, als gerade zur Zersetzung des Gypses erforderlich ist, ist nicht allein ohne Schaden, sondern auch der Reinigung förderlich und bedingt ein Ersparniss an Seife. Auf dem eben beschriebenen Verhalten der Seife gegen gypshaltiges Wasser beruht die Anwendung des Seifenspiritus, eine Auflösung von Oelseife in schwachem Weingeist, als Reagens oder, was dasselbe ist, als Erkennungsmittel für Gyps in reinem Quellwasser. Gypsfreies Wasser giebt, nachdem es bis zum Sieden erhitzt und dann filtrirt worden, mit Seifenspiritus eine klare oder wenig trübe (bei Anwesenheit von kohlensaurer Magnesia, welche durch Aufkochen nicht vollständig ausgefällt wird), gypshaltiges eine sehr trübe Mischung. Empfindlichere und noch sicherere Erkennungsmittel sind Auflösungen von kleesaurem Ammoniak und salpetersaurem Baryt. Das erstere Reagens giebt durch eine weisse Trübung Kalk, das zweite Schwefelsäure zu erkennen.

den Gyps entfernt.

Mineralwasser.

§ 40. Wenn das Quellwasser so reich ist an Mineralsubstanzen, dass diese merklich auf den Geschmack und den thierischen Körper einwirken, so führt es den Namen Mineralwasser, die bezüglichen Quellen heissen dann Mineralbrunnen oder Gesundbrunnen, und werden je nach dem, durch den Geschmack und die arzneiliche Wirkung am leichtesten erkennbaren Bestandtheile verschieden benannt.

Die Mineralwässer, welche reich sind an freier Kohlensäure heissen Säuerlinge. Sie sind leicht an dem Schäumen und Brausen bei dem Ausgiessen aus einem Glase in das andere erkennbar; Lakmustinctur, tropfenweise solchem Wasser zugefügt, färbt es weinroth; wird davon zu klarem Kalkwasser zugefügt, so entsteht eine weisse Trübung, welche durch mehr Wasser wieder verschwindet, und zwar um so schneller, je grösser der Gehalt an freier Kohlensäure. Man unterscheidet:

Verschiedenheit der Mineralwässer.

a) alkalische Säuerlinge, wenn neben der freien Kohlensäure viel kohlensaures Natron vorhanden, was man daran erkennt, dass das Wasser nach dem Aufkochen Curcuma-Papier bräunt und Gypslösung weiss trübt. Fast alle Säuerlinge sind von der Art, besonders zu Selters, Karlsbad, Teplitz, Ems, Fachingen;

b) salinische Säuerlinge, wenn ausserdem noch Glaubersalz (schwefelsaures Natron) in erheblicher Menge vorhanden ist, wie zu Karlsbad, Marienbad, Eger. Man erkennt dies daran, dass das Wasser, nachdem es durch Salpetersäure sauer gemacht worden, durch eine Auflösung von salpetersaurem Baryt stark getrübt wird;

c) muriatische Säuerlinge, wenn auch Kochsalz in nicht unerheblicher Menge darin enthalten ist, wie zu Pyrmont, Kissingen, Ischl, Roisdorf, Selters. Solches Wasser erleidet nach dem Zusatz von Salpetersäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine starke käsigflockige weisse Trübung, indem zwischen dem Kochsalz (Chlornatrium) und dem Reagens eine Wechselzersetzung und in Folge dessen Bildung von Chlorsilber vor sich geht, welches als unlöslich sich ausscheidet;

d) eisenhaltige Säuerlinge, wenn durch den Geschmack wahrnehmbares kohlensaures Eisenoxydul vorhanden ist, wie zu Pyrmont, Driburg, Franzensbad, Cudowa, Langenau, Flinsberg. Ausser durch den Geschmack kann das Eisen auch noch mittelst Galläpfeltinctur erkannt werden, indem diese in solchem Wasser eine allmälig zum Vorschein kommende bläuliche Färbung veranlasst.

Die Mineralquellen, welche Kochsalz als vorwaltenden Bestandtheil enthalten, so dass sie zur Gewinnung desselben benutzt werden können, werden muriatische oder auch Soolwässer

genannt, wie z. B. zu Kösen, Oeynhausen, Halle, Schönebeck. Das **Seewasser**, dessen Gehalt an Kochsalz durchschnittlich $2\frac{1}{2}$ % beträgt, ist in dieser Beziehung einem Soolwasser gleich zu achten. Man erkennt das Kochsalz in solchen Wässern durch den Geschmack, ganz besonders aber daran, dass beim langsamen Verdunsten desselben eine Menge würflicher Krystalle sich bilden, von denen ein einziger in Wasser gelöst, eine Flüssigkeit liefert, worin aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd sogleich einen reichlichen, käsig-flockigen weissen Niederschlag (Chlorsilber) veranlasst.

Muriatische Mineralwässer.

Das Kochsalz, obwohl es den Namen Salz vorzugsweise führt, ist in streng chemischem Sinne doch kein Salz, d. h. keine Verbindung einer Säure mit einer Base, denn es besteht nur aus zwei Elementen, Chlor und Natrium, daher sein chemischer Name: Chlornatrium. Es ist aber, den ächtesten Salzen ähnlich, vollkommen neutral, also ohne Wirkung auf Lakmus und Curcuma. Wegen dieser Eigenschaft, mit den basenbildenden Metallen neutrale, also salzähnliche Verbindungen einzugehen, wird das Chlor im chemischen Systeme ein **Halogen**, d. h. ein salzähnliche Verbindungen erzeugender Körper genannt, und es reihen sich ihm in solcher Beziehung noch zwei andere Elemente an, nämlich das **Brom** und das **Iod**, welche merkwürdigerweise sich auch überall da vorfinden, wo Chlor in erheblicher Menge vorhanden ist, und zwar ebenfalls in Verbindung mit Metallen, doch ist die Menge dieser Brom- und Iodverbindungen im Verhältnisse zu der der vorhandenen Chlorverbindungen immer nur ausserordentlich klein. Muriatische Mineralquellen, deren Gehalt an Brom- und Iodverbindungen aber doch von der Art ist, dass deren Erkennung keinen erheblichen Schwierigkeiten unterliegt, denselben auch ein Antheil an den Heilwirkungen dieser Wässer zugeschrieben werden muss, werden auch speciell als **brom-** oder **iodhaltige Mineralquellen** oder als brom- oder iodhaltige Soolwässer bezeichnet, so die muriatischen Wässer zu Kreuznach, Heilbronn, Friedrichshall.

Brom- und iodhaltige Mineralwässer.

Um das Iod zu erkennen, ist es fast immer nothwendig, eine erhebliche Menge des fraglichen Wassers, 10 bis 20 Pfund und darüber, in Untersuchung zu nehmen. Man macht das Wasser durch einen Zusatz von kohlensaurem Natron alkalisch, was natürlicherweise nicht nothwendig ist, wenn es schon an und für sich zu den alkalischen gehört, lässt es bis auf den vierten Theil verdunsten und filtrirt. Man lässt das Filtrat abermals verdunsten und zwar so weit, dass nur noch wenig Flüssigkeit übrigbleibt, giesst diese von dem auskrystallisirten Salze ab, lässt das Abgegossene vollständig eintrocknen und zieht diesen Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. aus, wodurch alles vorhandene Iod- und Bromnatrium, das Chlornatrium aber nur zum geringsten Theile gelöst wird. Der weingeistige Auszug wird abermals eingetrocknet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure sauer gemacht, mit etwas Stärkekleister vermischt und nun Chlorwasser tropfenweise zugefügt — bei Gegenwart einer Iodverbindung entsteht, je nach der Menge, eine röthliche, violette oder blaue Färbung. Oder, die Lösung des nach Verdunsten des

Auffindung des Iods und Broms in Mineralwässern.

Weingeistes übriggebliebenen Salzes in wenig Wasser wird nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit versetzt, geschüttelt, dann dem Volum nach gleichviel Chloroform zugefügt, abermals tüchtig geschüttelt und hierauf das Ganze sich klären gelassen — war Iod gegenwärtig, so ist dies an das Chloroform übergegangen, welches nun dadurch, je nach der Menge, eine mehr oder weniger prachtvolle röthlichviolette Färbung erhält. Mittelst eines kleinen Scheidetrichters kann es von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. — Um Brom zu erkennen, wird die vom iodhaltigen Chloroform abgeschiedene Flüssigkeit in einem anderen Probircylinder zunächst mit etwas Salzsäure, darauf mit einigen Tropfen Chlorkalklösung versetzt und zu der Mischung endlich abermals Chloroform zugefügt, das Ganze tüchtig geschüttelt und hierauf wieder klären gelassen. War Brom gegenwärtig, so ist dieses, nachdem es durch die Wirkung des Chlorkalks frei geworden, nun ebenfalls vom Chloroform aufgenommen worden. Dieses erscheint nun hierdurch mehr oder weniger gelb gefärbt.

Bitterwässer.

Mineralwässer, welche reich sind an Magnesia- (Bittererde-) Salzen, so dass sich diese schon durch den bittern Geschmack kund geben, werden Bitterwässer genannt. Es gehören unter Anderen dahin die Mineralquellen zu Püllna, Saidschütz, Sedlitz. Man erkennt die Magnesia ausser durch den Geschmack noch daran, dass das Wasser, nachdem es mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt und von dem Niederschlag abfiltrirt worden, durch phosphorsaures Ammoniak noch reichlich getrübt wird, durch Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes aus phosphorsaurem Ammoniak und phosphorsaurer Magnesia.

Schwefelwässer.

Mineralwässer, welche den unangenehmen Geruch nach faulen Eiern darbieten, verdanken diesen Geruch einem Gehalt an Schwefelwasserstoff und führen den Namen Schwefelwässer, wie z. B. die Mineralwässer zu Aachen, Burtscheid, Warmbrunn, Landeck. Ausser durch den Geruch sind diese Wässer noch durch ihre Wirkung auf Bleisalze, welche dadurch geschwärzt werden, charakterisirt.

Thermalwässer.

Thermalwässer werden die Mineralwässer genannt, deren Temperatur erheblich höher, als die der Luft ist, wie z. B. die Mineralquellen zu Karlsbad (75°), Wiesbaden (70°), Landeck (29°), Gastein (47,5°), Warmbrunn (36,2°).

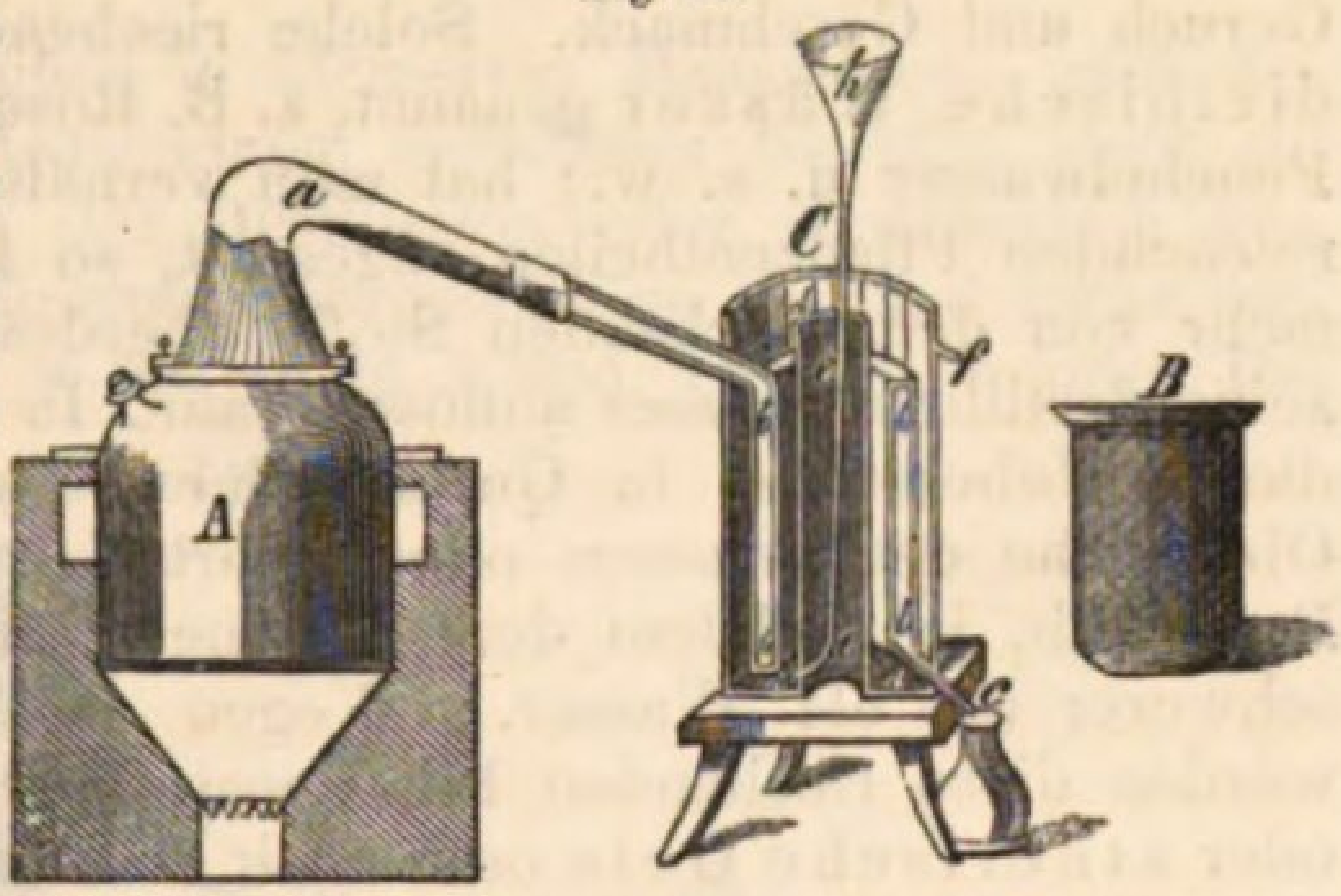
§ 41. Die Darstellung chemisch-reinen Wassers geschieht durch Destillation, daher die Ausdrücke destillirtes Wasser und reines Wasser gewöhnlich gleichbedeutend sind.

Die Destillation ist eine sehr häufig angewandte chemische Operation und hat gewöhnlich zum Zwecke, verflüchtigbare Stoffe von nicht verflüchtigbaren oder minder verflüchtigbaren zu scheiden; der dazu dienende Apparat enthält drei Hauptheile: das Siedgefäss, worin die Substanz, deren verflüchtigbare Bestandtheile abgesondert werden sollen, erhitzt wird, den Kühlapparat, worin die Dämpfe durch Abkühlung von Aussen verdichtet werden, und den Recipient, worin die hierdurch entstan-

Destillation des Wassers.

dene tropfbare Flüssigkeit sich ansammelt. Einen Destillirapparat für Wasser stellt die Fig. 38 dar. *A* ist das aus Kupfer gefertigte Siedgefäss, die **Blase** mit einem Aufsatz, **Helm**, aus reinem Zinn, versehen, und durch dessen Schnabel *a* mit dem Kühlapparat *C*, **Kühlfass**, verbunden. Der letztere enthält im Innern einen doppelt geschlossenen Cylinder *bbbb* ebenfalls aus Zinn, in den die Dämpfe oben eintreten und als Flüssigkeit bei *c* in den Recipienten ausfliessen. Dieser Cylinder steht in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefässe aus Kupfer oder Holz *ddd*, welches selbst wieder aus zwei Cylindern besteht, die durch den Boden verbunden sind. In dem innersten, oben und unten offenen Cylinder *ee* ist ein Rohr mit Trichter *h*, in welches gewöhnliches kaltes Brunnenwasser einfliesst, in dem Kühlfass beim Aufsteigen den heissen Cylinder *bbbb* abkühlt, sich dabei erwärmt und warm bei *f* ausfliesst.

Fig. 38.



Beim Destilliren verflüchtigen sich mit dem ersten Antheil des Wassers auch Luft, Kohlensäure und andere zufällige, sehr flüchtige Gemengtheile (Ammoniak) desselben; das erste Zehntel oder Achtel des destillirten Wassers ist daher unrein und wird weggethan, die darauffolgenden $^5/_{10}$ bis $^6/_{10}$ sind am reinsten und werden daher besonders gesammelt, während später leicht fremde Theile aus der Blase mechanisch herübergerissen werden können. Der in der Blase bleibende Destillationsrückstand enthält alle festen, nicht flüchtigen Theile, welche im Wasser gelöst waren, und wird hinweggethan.

Eigenschaften eines reinen Wassers.

Das also gewonnene reine Wasser zeigt nun als Beweis seiner Reinheit nachstehendes Verhalten. Es ist farb-, geschmack- und geruchlos, lässt Veilchensaft unverändert, hinterlässt beim Verdunsten auf einem blanken Silber- oder Platinablech nicht die geringste Spur eines Rückstandes, wird durch Zusatz von aufgelöstem Brechweinstein, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt, und nimmt, nachdem es durch einige Tropfen aufgelösten Goldchlorids gelblich gefärbt worden, beim Sieden keine violette Färbung an, was sogleich geschieht, wenn es organische Materie aufgelöst enthält.

Wenn bei der eben beschriebenen Operation mit dem Wasser noch irgendwelche riechende Pflanzentheile, z. B. Rosenblätter, Zimmetrinde u. dergl. m., in die Blase gethan werden, so wird

zugleich mit dem Wasser der riechende Stoff verflüchtigt, bleibt in dem verdichteten Wasser gelöst und ertheilt demselben seinen Geruch und Geschmack. Solche riechende Wässer werden medicinische Wässer genannt, z. B. Rosenwasser, Zimmetwasser, Fenchelwasser u. s. w.; hat man verhältnissmässig viel von den riechenden Pflanzentheilen zugesetzt, so kann es wohl sein, dass mehr von dem riechenden Stoffe überdestillirt ist, als das gleichzeitig destillirte Wasser auflösen kann. In solchem Falle schwimmt dieser Ueberschuss in Gestalt einer öligen Flüssigkeit auf der Oberfläche des Wassers oder lagert sich in gleicher Gestalt am Boden ab, je nachdem derselbe specifisch leichter oder specifisch schwerer ist, als Wasser. Wegen dieser öligen Beschaffenheit werden diese riechenden Pflanzenstoffe Oel und zwar flüchtige oder ätherische Oele oder auch Essenzen genannt, also ätherisches Rosenöl, Zimmetöl, Fenchelöl u. s. w. (vgl. § 146 Anm.).

Medicinische Wässer.

Destillation und Rectification des Weingeistes.

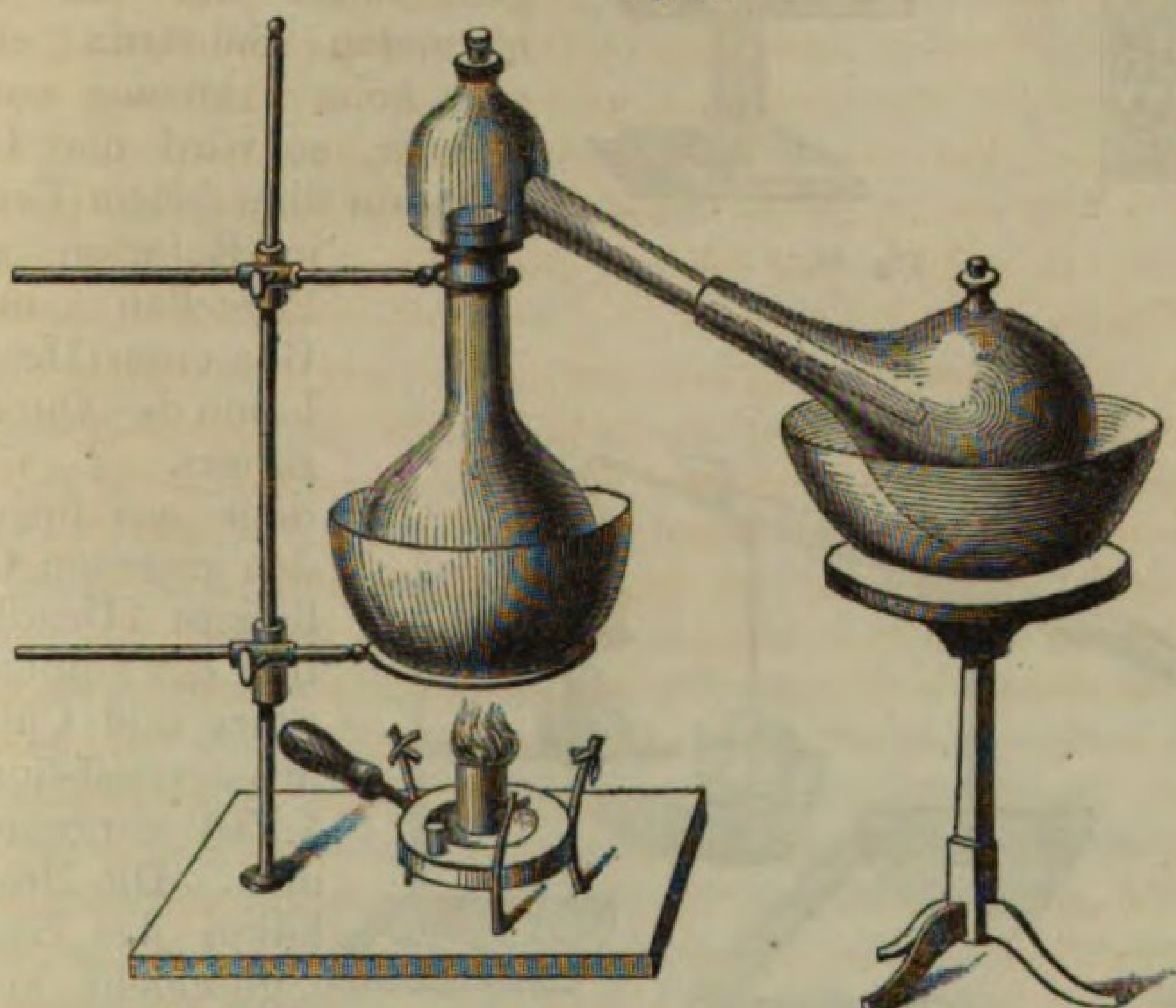
Derselbe Destillirapparat kann auch angewandt werden, um aus wasserreichem Weingeist wasserärmeren zu bereiten. Zu solchem Zwecke benutzt man den aus Kupfer oder Zinn gefertigten Cylinder (Fig. 38 *B*), welchen man, bis $\frac{1}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ mit dem Weingeist gefüllt, in die Destillirblase aufhängt, so dass dessen Rand auf dem Messingrand der Blase, und zwar in einer Vertiefung desselben aufliegt. Zwischen beide Messingränder der Blase und des Helms wird, um einen möglichst dichten Verschluss zu bewirken, ein Kranz von Filz oder Pappe gelegt, und mittelst der Schrauben die Ränder zusammengepresst. Die Blase selbst wird mit Wasser bis zu etwa $\frac{1}{3}$ der Höhe gefüllt, der seitliche Tubus *h* derselben geöffnet, und durch untergelegtes Feuer der Inhalt erwärmt. Der Weingeist im Cylinder trennt sich nun in zwei Theile, einen wasserärmeren, leichter verflüchtigbaren, welcher überdestillirt, und in Wasser, welches in dem Cylinder zurückbleibt. Indem man von Zeit zu Zeit die Stärke, d. h. den Weingeistgehalt des Destillats mittelst eines Aräometers prüft, ist es auch möglich, das Destillat selbst in verschiedene stärkere und schwächere Antheile zu trennen (fractionirte Destillation). Man nennt eine solche Reinigungsweise des Weingeistes und ebenso anderer ähnlicher Flüssigkeiten Rectification, daher die Bezeichnung rectificirter Weingeist, rectificirter Aether u. s. w. Wird eine vollkommene Entwässerung des Weingeistes beabsichtigt, so kann diese weder auf diesem einfachen Wege, noch auch mittelst einer wiederholten Rectification erzielt werden, weil Weingeist, welcher bis zu einem gewissen Punkte, 15 bis 20 % Wassergehalt, entwässert ist, beim Erwärmen nun als ein Ganzes sich verflüchtigt. Man muss eine chemische Kraft zu Hilfe nehmen. Man fügt dem Weingeist in dem Cylinder gepulvertes Chlorcalcium zu, befördert durch Umrühren die Auflösung und unterwirft diese der Destillation. Das Chlorcalcium entzieht dem Weingeist das Wasser, sich damit chemisch zu Krystallwasser

haltigem Chlorcalcium verbindend, und hält es bei einer Temperatur zurück, bei welcher der Weingeist in Dämpfe sich verwandelt.

Verschiedene Destillationsapparate.

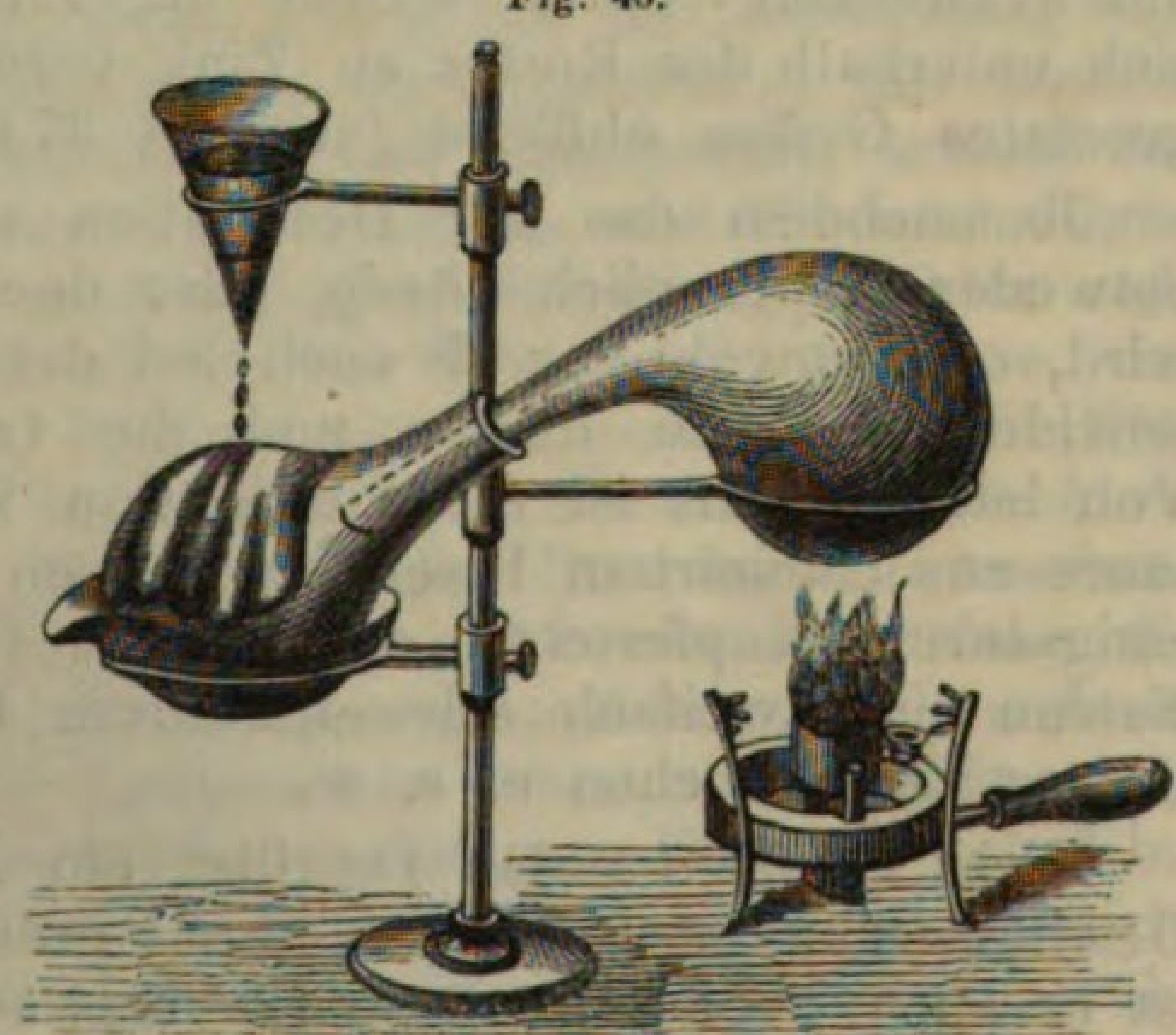
§ 42. Bei Destillationen in kleinerem Maassstabe, ganz besonders aber, wo die Anwendung metallener Geräthe nicht zulässig ist, wie z. B. bei der Destillation oder Rectification von Säuren, wendet man gläserne Geräthschaften an, und zwar entweder (Fig. 39) Kolben *a* mit Helm *b* und Vorlage *d*, oder Re-

Fig. 39.



torte *a* und Vorlage *b* (Fig. 40). Die Erwärmung der Retorte oder des Kolbens geschieht entweder je nach der Grösse des Apparates, dem niedrigen oder höheren Siedepunkte des zu Destillirenden, in einem Wasser- oder Chlorcalciumbade (Fig. 39), oder über freiem Feuer, über der Spirituslampe mit untergelegtem Drahtnetz (vgl. Fig. 40), oder in einem Sandbade in der Sandkapelle (Fig. 41, p. 62). Die Abkühlung des Destillats findet ebenfalls je nach Bedürfniss auf verschiedene Weise statt (Figg. 38, 39, 40, 41, 42, 58). Die in Fig. 42 dargestellte Kühl-

Fig. 40.



Verschiedene Destillationsapparate.

vorrichtung, Liebig's Kühlapparat genannt, ist besonders für Destillationen in kleinem Maassstabe sehr zweckmässig, und ebenso auch die Kühlvorrichtung von Mitscherlich (vgl. § 85, Fig. 58). Macht der hohe Siede- oder Verflüchtigungspunkt der zu erhitzenden Substanz eine sehr hohe Erhitzung nothwendig, so wird die Destillation über freiem Feuer in Retorten aus Porcellan oder Gusseisen (Destillation des Quecksilbers, § 453) oder aus liegenden eisernen Cylindern (Destillation der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, § 76) vorgenommen. Die Destillation des Zinks geschieht aus feuerfesten Thontiegeln, welche am Boden durchbohrt sind, um eine Thonröhre durchzustecken, durch welche die Zinkdämpfe entweichen und sich unterhalb des Rostes zu Zink verdichten, das in ein untergesetztes Gefäss abfliesst (vergl. § 374).

Fig. 41.

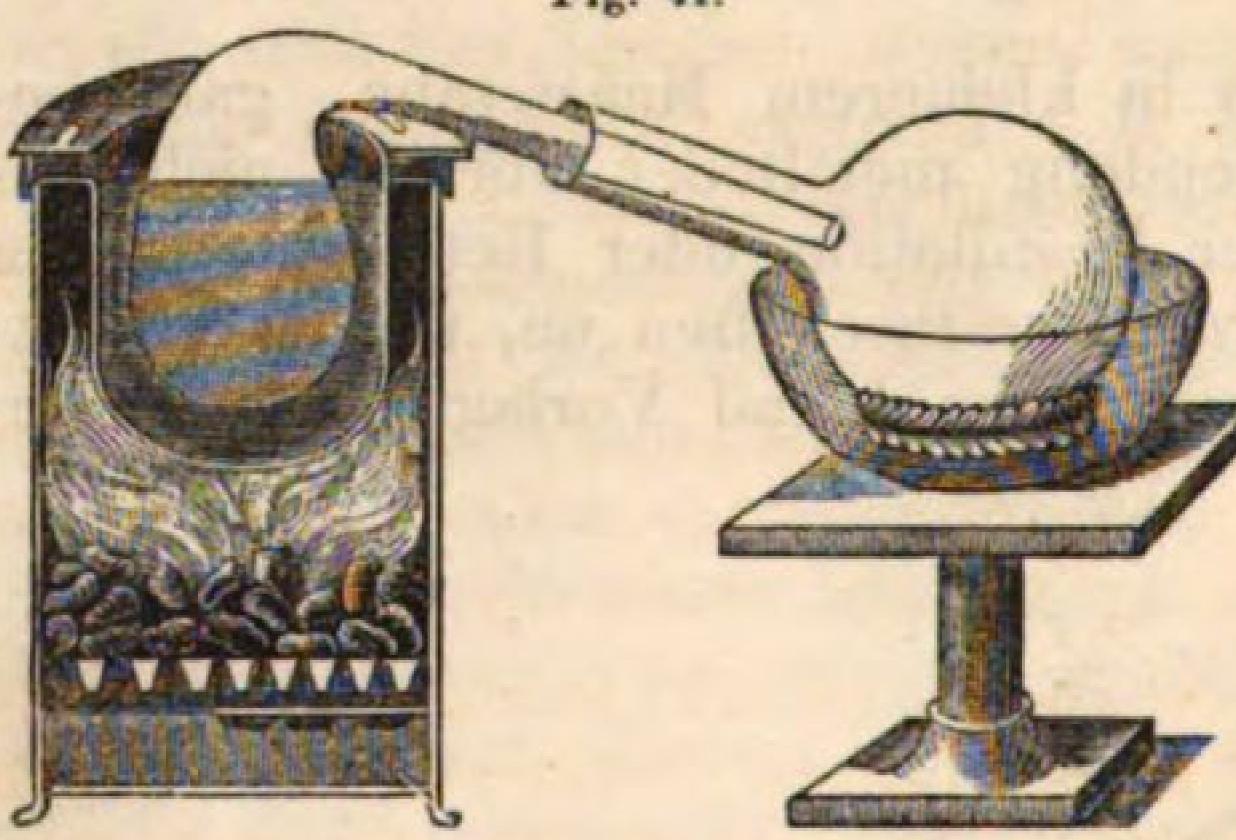
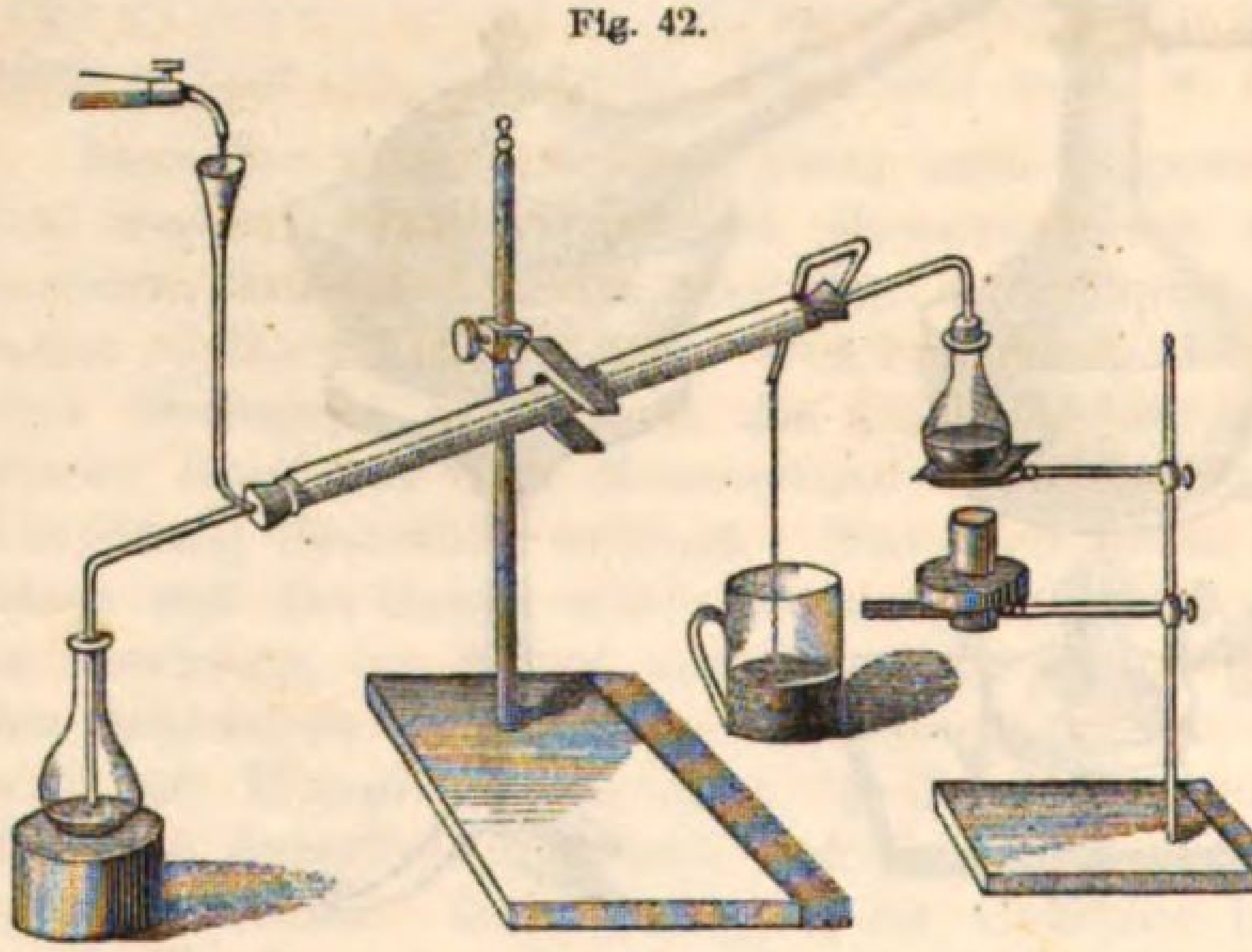


Fig. 42.



Was man unter trockene Destillation versteht.

Je nachdem das der Destillation zu unterwerfende Material entweder ursprünglich flüssig, oder doch bei der Erhitzung flüssig wird, oder sowohl vor als auch bei der Erhitzung fest ist, unterscheidet man die nasse und die trockene Destillation. Von letzterer Art ist die Destillation von rauchender Schwefelsäure aus calcinirtem Eisenvitriol, von stärkster Essigsäure aus essigsaurem Kupferoxyd oder einem Gemenge aus essigsaurem Natron und zweifach schwefelsaurem Kali, die Destillation des Holzes, der Knochen u. s. w.

Nicht immer ist das Destillat ein Educt, d. h. in dem der Destillation unterworfenen Material präexistirend, in vielen Fällen ist es auch Product, entstanden entweder aus der zersetzenden Einwirkung der Wärme auf das, der Destillation unterworfene Material (Destillation des Holzes, des salpetersauren Ammonium-

oxyds, ameisensauren Ammoniumoxyds u. a. m.), oder aus einer chemischen Wechselwirkung zwischen den verschiedenartigen Gemengtheilen des Materials (Destillation des Aethers). Wenn das bei der Erhitzung eines oder mehrerer Körper in einem Destillationsapparat gewonnene flüchtige Product in starrer Form im oberen Theile des Apparates oder in dem Recipienten sich verdichtet, so nennt man es Sublimat, die Operation selbst Sublimation, und die Ausführung Sublimiren. Dies findet z. B. statt bei der Bereitung des Salmiaks, der Chlorquecksilberverbindungen, der Benzoësäure, Pyrogallussäure u. s. w. Sublimation.

§ 43. Das Wasser ist übrigens nicht blos als Auflösungsmittel der Vermittler vieler chemischer Processe auf nassem Wege (concentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung auf Silber, diese tritt aber beim Zusatz von Wasser sogleich ein, weil damit nun ein Mittel gegeben ist, das Product der Einwirkung, salpetersaures Silberoxyd, aufzunehmen; ebenso verhält es sich mit concentrirter Salpetersäure und kohlensaurem Baryt, bei der Gewinnung von ätherischem Oele und von Blausäure aus den bitteren Mandeln und in noch vielen anderen Fällen), sondern seine Wirksamkeit besteht noch häufig darin, dass ein Theil desselben dabei als Wasser vernichtet wird, indem es entweder als Wasser- und Sauerstoff in die Zusammensetzung des einen oder des anderen der neuen Körper eingeht, und dadurch deren Entstehung wesentlich mit bedingt (beim Zuckerbildungsprocess aus Stärke, bei der Weingährung des Rohrzuckers, bei der Weingeistbildung durch Zerlegung gewisser Aetherarten durch Kali), oder den zur Bildung des einen oder des anderen nöthigen Sauerstoff oder Wasserstoff hergiebt, während der nicht aufgenommene Bestandtheil frei wird (bei der Entstehung schwefelsaurer Metalloxyde beim Aufeinanderwirken von Schwefelsäure und Wasser auf gewisse Metalle, z. B. Eisen, Zink, ferner bei der Entstehung von Chlorwasserstoff, wenn Chlorwasser der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt ist; bei der Assimilation von Kohlensäure seitens der Pflanzen, wenn diese in einem Kohlensäure- und Wasser-haltigen Medium unter dem Einflusse des Lichtes vegetiren). Oder endlich es geht der eine Bestandtheil des Wassers in das eine, der zweite in das andere neue Product ein und bedingen so die Entstehung beider (bei der Verwandlung des Harnstoffes in kohlensaures, des Oxamides in kleesaures, der Blausäure in ameisensaures Ammoniumoxyd, ferner bei den Processen, welche die Entstehung von Chlor- und Cyanwasserstoffsäure und anderer ähnlicher Verbindungen zu Endzwecken haben, wobei nicht selten auch die verschiedene Quantität vorhandenen Wassers von Einfluss auf die Art des Productes ist. So löst z. B. concentrirte Schwefelsäure gelbes Blutlaugensalz ohne Veränderung auf, während Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, damit die Entstehung von Kohlenoxydgas, mit gleichviel Wasser

Die chemische Wirksamkeit des Wassers vermitttelt viele chemische Vorgänge.

die Entstehung von Ameisensäure, mit doppelt so viel Wasser die Entstehung von Blausäure hervorruft).

Bildung von Wasser bei chemischen Vorgängen.

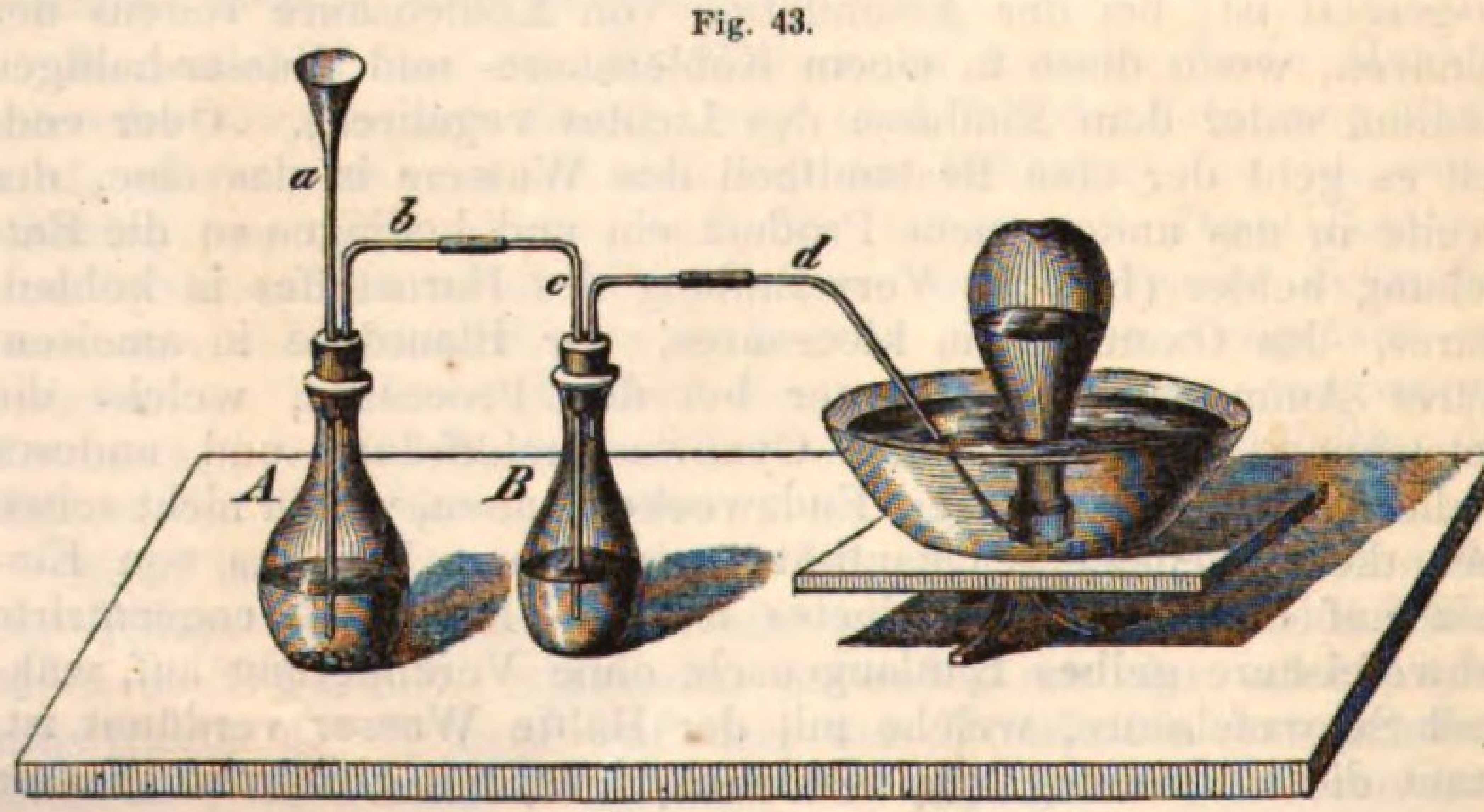
Gleichwie aber, wie eben erwähnt, das Wasser unter dem Einflusse chemischer Kräfte sehr leicht in seine Elemente zerlegt wird, welche, in andere Substanzen übergehend, eine Umwandlung dieser letzteren und somit die Entstehung neuer Körper veranlassen, ebenso wird auch andererseits unter demselben Einflusse häufig die Bildung neuer Körper dadurch hervorgerufen, dass Wasserstoff und Sauerstoff in dem gegenseitigen Verhältnisse, worin beide Wasser bilden, aus Verbindungen aus und zu Wasser zusammentreten (bei der Aufeinanderwirkung von sogenannten Wasserstoffsäuren und basischen Oxyden, bei der Bildung von Blausäure aus ameisensaurem, von Lustgas aus salpetersaurem Ammoniumoxyd und bei unzähligen anderen chemischen Metamorphosen).

Vom Wasserstoff.

Gewinnung von Wasserstoff.

§ 44. **Wasserstoff** wird in isolirter Form durch Zerlegung von Wasser, dessen Sauerstoff auf einen anderen Körper übertragen wird, gewonnen. Die Materialien, welche gewöhnlich zur Ausführung solcher Zerlegung angewandt werden, sind concentrirte Schwefelsäure, welche mit der 5- bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt wird, und Zink. An die Stelle des letzteren könnte auch Eisen benutzt werden, aber das Zink, welches bei weitem weniger fremde Einmengungen enthält, als Eisen, giebt nicht allein ein reineres, sondern auch innerhalb derselben Zeit eine weit grössere Menge Wasserstoffgas. Man bringt eine beliebige Menge Zinkstückchen in die Flasche *A* (Fig. 43) und ver-

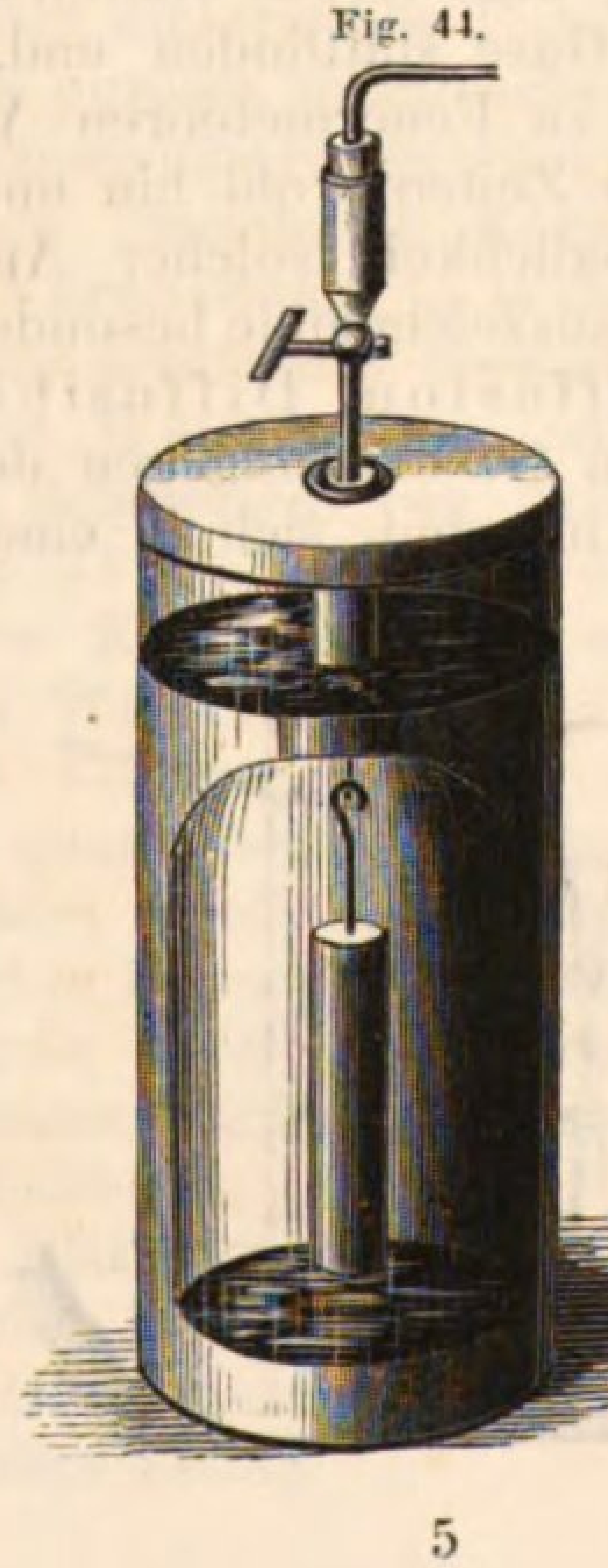
Fig. 43.



schliesst dann dieselbe mit einer doppelt tubulirten Kautschukkappe mit Stöpsel. In den einen Tubus ist eine lange Trichterröhre *a*, in den zweiten das Gasableitungsrohr *b* eingepasst, welches mit einem zweiten, in die etwas alkalische Flüssigkeit enthaltende Flasche ausmündenden, Rohre *c* luftdicht verbunden ist. Durch die Trichterröhre wird Schwefelsäure, welche mit 5—6 Theilen Wasser verdünnt ist, auf das Zink gegossen, und zwar so, dass die Flüssigkeit das Ausflussende der Trichterröhre überragt. Alsbald beginnt auf Kosten des Zinks, der Säure und des Wassers die Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd, welches in dem überschüssigen Wasser gelöst bleibt, und gasförmiger Wasserstoff wird entwickelt (nämlich $Zn + HOSO^3 + Aq. = ZnOSO^3 + Aq. + H$), geht in das Waschgefäss *B* über, entweicht dann aus diesem durch das dritte Rohr *d* und wird in der pneumatischen Wanne in mit Wasser gefüllte Gefässe aufgefangen. Ist es darum zu thun, möglichst reines Wasserstoffgas zu haben, so bedient man sich als Waschflüssigkeit am besten einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche durch Ammoniak alkalisch gemacht worden, wodurch alle aus dem Zink herrührenden etwaigen Verunreinigungen des durchströmenden Gases zurückgehalten werden. Das Gas wird übrigens erst dann aufgefangen, nachdem die Gasentwickelung bereits eine Zeitlang gewährt hat, um sicher zu sein, dass die atmosphärische Luft möglichst entfernt ist. — Auf 1 Unze aufgelöst werdenden Zinks wird sehr nahe $\frac{1}{4}$ Drachme oder gegen 600 Cubikzoll Wasserstoffgas entwickelt. Gewinnung von Wasserstoffgas.

Ist man in dem Falle, öfters mit Wasserstoffgas zu operiren, wie z. B. bei analytischen chemischen Arbeiten, wobei viel oder ein eine längere Zeit anhaltender Strom von Wasserstoffgas erfordert wird, so wendet man am bequemsten einen nach dem Principe der Platinzündmaschinen construirten Apparat (Fig. 44) an, aus dem man nach Belieben Wasserstoffgas ausströmen lassen kann und in welchem das verbrauchte Gas sehr bald sich wieder erneuert. Wasserstoffgas-reservoir.

Fig. 44.



Der Cylinder *A* wird bis zu $\frac{2}{3}$ mit einem Gemisch aus 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 bis 6 Th. Wasser gefüllt, und die an dem Deckel befestigte Glocke *B*, in deren Innerem an einem Kupferdraht ein Zinkkloben hängt, bei geöffnetem Hahne eingesetzt. Sobald die Flüssigkeit ausserhalb und innerhalb der Glocke gleich hoch ist, wird der Hahn geschlossen. Sobald die Glocke mit Gas

angefüllt ist, lässt man es durch Oeffnen des Hahnes entweichen, um alle zurückgebliebene atmosphärische Luft fortzuschaffen, und schliesst dann wieder zu. An das gebogene Ende des Hahnes kann man nach Belieben mittelst eines Kautschukrohres jedwedes Fortleitungsrohr befestigen, um das Wasserstoffgas, welches beim Oeffnen des Hahnes entweicht, zu benutzen. Bedarf man trockenen Wasserstoffgases, so lässt man es zunächst durch ein weites Rohr gehen, welches lose mit bohnengrossen Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt ist, und will man sicher sein, dass das Wasserstoffgas vollkommen frei sei von jeder Spur von Schwefel- und von Arsenwasserstoffgas, von etwaigem Gehalt des Zinks an Schwefel und Arsen herrührend, so schiebt man in den vorderen Theil der Chlorcalciumröhre etwas Baumwolle ein, welche mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid getränkt ist, wodurch die genannten fremden Gase vollständig absorbirt werden.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

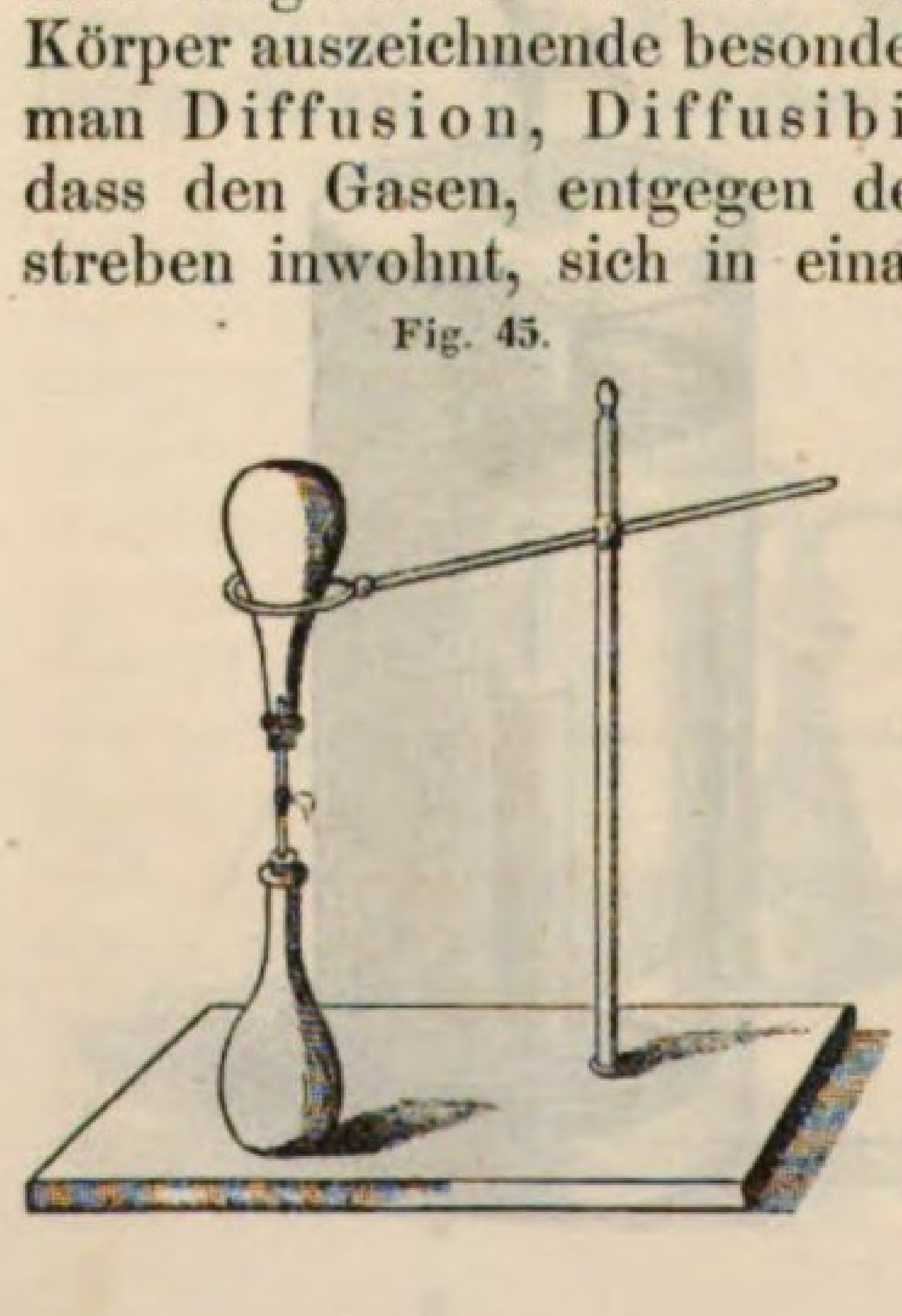
§ 45. Der Wasserstoff ist im isolirten Zustande ein farbloses Gas, auch, wenn rein, geruch- und geschmacklos, an und für sich nicht giftig, nicht verflüssigbar, dessen Lichtbrechungsvermögen = 0,470 oder bei gleicher Dichte mit der Luft = 6,8; das specifische Gewicht = 0,0693 (Luft = 1). Wasserstoffgas ist folglich $14\frac{1}{2}$ Mal leichter als die Luft.

1 Rheinl. Cub.-Zoll	wiegt bei 0^{0} und 766^{mm}	Barometerstand	0,02634 pr. Gr.
1 „ Cub.-Fuss	„ „ „ „ „	„	45,5 „ „
1000 CC. = 1 Liter	wiegen „ „	„	0,0898 Grmm.

1 Gran ist folglich sehr nahe = 38 preuss. Cubikzoll. Obwohl auf der Oberfläche der Erde in Folge mannigfaltiger vor sich gehender chemischer Processe fortdauernd Wasserstoffgas entwickelt wird und in die Luft übergeht, so darf man doch nicht glauben, dass in den oberen Schichten derselben Anhäufungen von diesem Gase stattfinden und, durch elektrische Entladungen entzündet, zu Feuermeteoren Veranlassung geben könnten, wie in früheren Zeiten wohl hin und wieder ausgesprochen worden ist. Der Möglichkeit solcher Anhäufung steht eine die luftförmigen Körper auszeichnende besondere Eigenthümlichkeit entgegen, welche man Diffusion, Diffusibilität nennt, und die darin besteht, dass den Gasen, entgegen den tropfbaren Flüssigkeiten, das Bestreben inwohnt, sich in einander auszubreiten und sich allmälig gleichförmig zu vermischen, wie zuerst von J. Dalton (ausgezeichnet durch zahlreiche für Theorie und Praxis sehr wichtige physikalische und chemische Arbeiten, war geboren 1766 zu Eaglesfield bei Cockermouth in Cumberland und starb 1844) erkannt und nachgewiesen worden ist. Wenn z. B. ein Gefäss, worin Wasserstoffgas enthalten, über ein anderes Gefäss, welches mit Kohlensäuregas, dessen specifisches Gewicht 22 Mal grösser, gefüllt ist, gestellt

Was man unter Diffusion versteht.

Fig. 45.



wird, und beide Gefässe durch eine enge Röhre mit einander in Verbindung gesetzt werden (Fig. 45), so tritt alsbald ein theilweiser Austausch des Inhalts ein, und es steigt, der Wirkung der Schwere entgegen, das schwere Gas auf, während das leichte sich niedersenkt, bis sie sich nach wenigen Stunden vollständig gemischt haben und das Verhältniss beider Gase in dem obern und untern Gefässe dasselbe ist, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Verbindungsröhre hinwegnimmt, die Gefässe mit der Oeffnung in Quecksilber senkt und etwas Kalihydrat hineinsteigen lässt, durch welches die Kohlensäure allmälig absorbirt wird. Dass aber nichts desto weniger die atmosphärische Luft in ihrer Gesammtheit kaum wahrnehmbare Spuren von Wasserstoffgas enthält, rührt daher, dass unter dem Einflusse des fortdauernd thätigen langsamen Oxydationsprocesses, welcher in § 10 als **Verwesung** bezeichnet wurde, auch dieser Wasserstoff eine Oxydation zu Wasser erleidet, so dass demnach eine Anhäufung desselben nicht stattfinden kann.

Was der Anhäufung von Wasserstoffgas in der Luft entgegenwirkt.

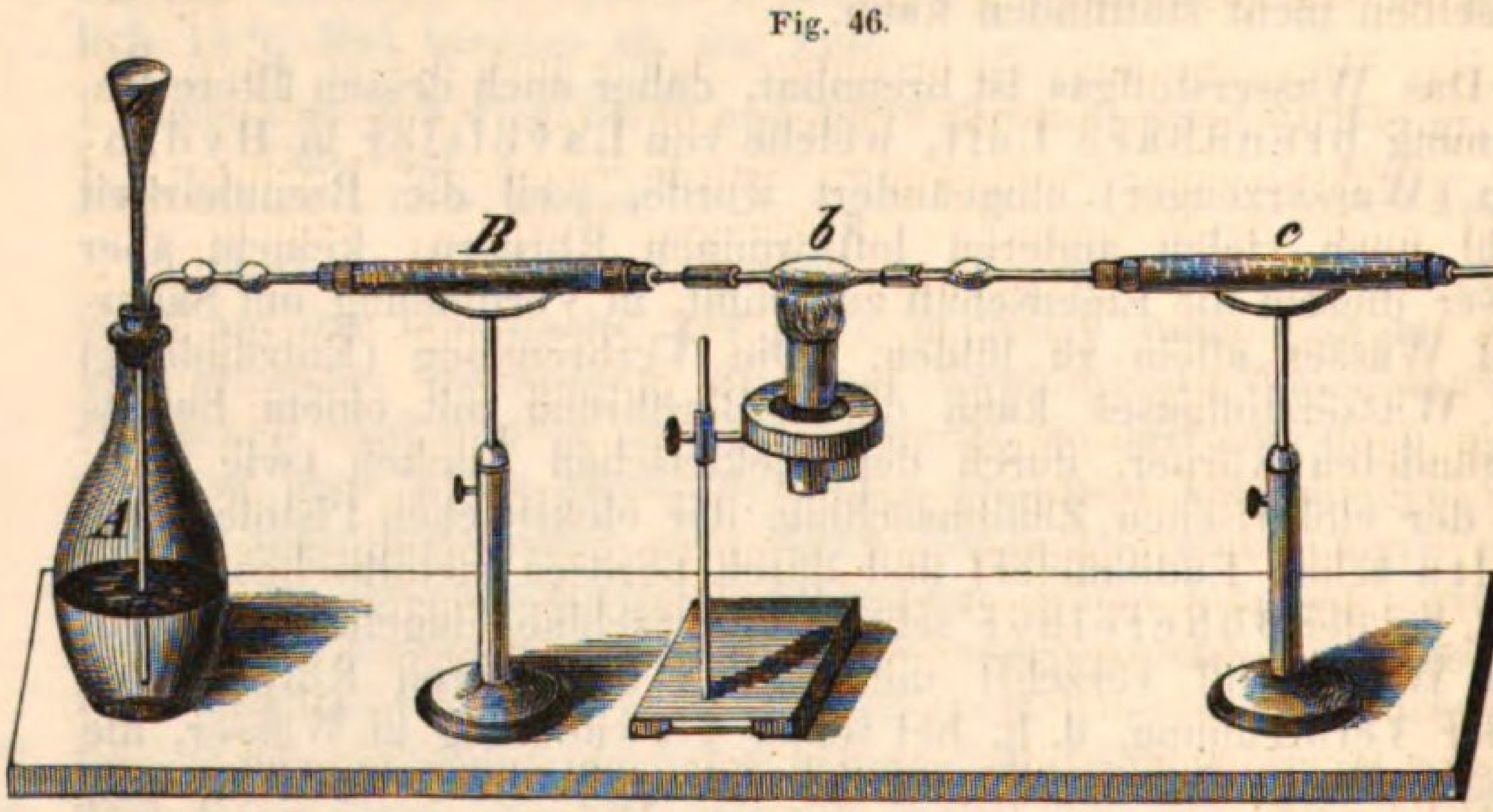
Das Wasserstoffgas ist brennbar, daher auch dessen ältere Benennung **brennbare Luft**, welche von **Lavoisier** in **Hydrogen** (Wasserzeuger) umgeändert wurde, weil die Brennbarkeit wohl noch vielen anderen luftförmigen Körpern, keinem aber ausser diesem die Eigenschaft zukommt, in Verbindung mit Sauerstoff Wasser allein zu bilden. Die Verbrennung (Entzündung) des Wasserstoffgases kann durch Berührung mit einem bereits entzündeten Körper, durch den elektrischen Funken (wie z. B. bei der elektrischen Zündmaschine, der elektrischen Pistole, dem **Volta**'schen Eudiometer) und durch poröses metallisches Platin (z. B. bei der **Döbereiner**'schen Zündmaschine) eingeleitet werden. Der Wasserstoff verzehrt unter allen brennbaren Körpern bei seiner Verbrennung, d. h. bei seiner Verwandlung in Wasser, die grösste Menge Sauerstoff, nämlich sein achtfaches Gewicht, entwickelt daher auch hierbei die grösste Wärmemenge, nämlich 1 Pfund Wasserstoff so viel, als zum Schmelzen von 315 Pfund Eis von 0^{0} erforderlich, also $315 \times 75 = 23625$ Wärmeeinheiten. In einem Strome entzündeten Knallgases (mit welchem Namen gewöhnlich ein Gemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in dem Verhältnisse von 2 Volumtheilen des ersteren auf 1 Volumtheil des letzteren, was genau den Gewichtsverhältnissen von 1 : 8 entspricht, bezeichnet wird) schmelzen daher viele Körper, welche durch gewöhnliches Feuer nicht geschmolzen werden können, z. B. Platin, Thonerde, Kieselsäure. Die durch verbrennendes Knallgas erzeugte Flamme leuchtet nur wenig, da kein starrer Körper in derselben enthalten ist (vergl. S. 9), hält man aber mittelst einer Pincette mit Platinspitzen einen Cylinder von gebranntem Kalk oder auch Kreide hinein, so wird derselbe glühend und leuchtet nun mit einem Glanze, den das Auge kaum zu ertragen vermag (**Drümmond**'sches Licht).

Knallgas und Knallgasgebläse.

Reductionen durch Wasserstoffgas.

§ 46. Das Wasserstoffgas ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel für viele Metallverbindungen und wird zu solchem Zwecke bei analytischen chemischen Untersuchungen häufig angewandt, so um die Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers zu desoxydiren behufs der quantitativen Bestimmung dieser Metalle; um kleine Spuren von Cadmium im Zink zu erkennen, indem man über das bis zum Glühen erhitzte Zinkoxyd Wasserstoffgas strömen lässt, wodurch in dem Zinkoxyd etwa enthaltenes Cadmiumoxyd zu metallischem Cadmium reducirt wird, welches dann sich verflüchtigt und in dem kälteren Theile des Apparats niederschlägt, während das Zinkoxyd unter solchen Verhältnissen keine Reduction erleidet; ferner um aus Chlorsilber das Silber, aus Schwefelantimon das Antimon, aus Schwefelarsen das Arsen abzuscheiden, und in noch vielen anderen Fällen. Man bedient sich zu solchen Zwecken einer Vorrichtung, welche der in der nebenstehenden Fig. 46 dargestellten ähnlich ist.

Fig. 46.



In der Flasche *A* wird mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, welches beim Durchströmen durch die mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre *B* seine Feuchtigkeit absetzt. In der ausgeweiteten Röhre *b*, an deren Stelle auch eine einfache Kugelröhre, in manchen Fällen sogar ein einfaches Glasrohr benutzt werden kann, ist die zu reducirende Verbindung enthalten; nachdem das Hindurchströmen des Wasserstoffgases einige Minuten angedauert hat und hierdurch alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, wird sie durch eine untergesetzte Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen erhitzt. Das mit Chlorcalcium gefüllte Rohr *c* dient zur Aufnahme des gebildeten Wassers, wenn die zu reducirende Verbindung ein Oxyd ist und auch die Menge des Wassers dem Gewichte nach bestimmt werden soll. In anderen Fällen bleibt dieses Rohr weg und die Kugelröhre geht unmittelbar in eine längere Röhre aus.

Von den Verbindungsverhältnissen der chemischen Elemente und deren Ausdrucksweise.

§ 47. In allen Verbindungen, welche der Wasserstoff mit anderen Körpern eingeht, ist derselbe immer in der kleinsten Gewichtsmenge enthalten, daher auch, um für die verschiedenen constanten Gewichtsverhältnisse, nach welchen die Körper unter einander zu chemisch zusammengesetzten Körpern sich vereinigen, bestimmte möglichst einfache Zahlenausdrücke zu gewinnen, gewöhnlich das Verbindungsverhältniss des Wasserstoffs als Ausgangspunkt angenommen, = 1 gesetzt und mit H (dem Anfangsbuchstaben von Hydrogenium) bezeichnet wird. Das Wasser, oder vielmehr dessen Zusammensetzung, wird durch das zusammengesetzte Symbol, gewöhnlich Formel genannt, HO ausgedrückt, worin H den Werth = 1 hat und O die Gewichtsmenge Sauerstoff bezeichnet, welche mit einem Gewichtstheile Wasserstoff zu Wasser sich verbindet, also 8. Diejenige Quantität eines anderen Körpers nun, welche in der Formel HO das Glied H = 1 oder das Glied O = 8 vertreten kann, stellt das Aequivalent, d. h. die in chemischer Beziehung einem Gewichtstheile Wasserstoff oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gleichwerthige Menge dieses Körpers dar, und wird ebenfalls durch den ersten, oder ersten und zweiten, oder ersten und dritten Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens bezeichnet. Z. B. SO, unterschwefelige Säure, worin S = 16 Gewichtstheile Schwefel in Bezug auf O oder 8 Gewichtstheile Sauerstoff gleichwerthig ist H oder einem Gewichtstheile Wasserstoff; ferner HS, Schwefelwasserstoff, worin S = 16 Gewichtstheilen Schwefel in Bezug auf H oder einem Gewichtstheile Wasserstoff gleichwerthig ist O oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Dasselbe ist mit ClO und HCl der Fall, worin Cl, das Symbol für Chlor, den Werth von 35,5 hat, welche Zahl daher das Aequivalent des Chlors ausdrückt. Aus der Verbindung HCl kann der Wasserstoff durch Zink ausgetrieben werden, wodurch die Verbindung ZnCl entsteht, in welcher Formel Zn die Gewichtsquantität Zink bezeichnet, die einem Gewichtstheile Wasserstoff (= H) gleichwerthig ist. Diese aber beträgt 32,53, und es stellt folglich diese Zahl die Aequivalentzahl des Zinks dar u. s. w.

In chemischen Verbindungen ist der Wasserstoff stets in der geringsten Menge enthalten.

Ganz allgemein ausgesprochen nennt man demnach Aequivalente: die relativen Gewichtsmengen, in denen die Körper in chemischen Verbindungen einander vertreten können, ausgedrückt in Zahlen, welche je nach der angenommenen Grundzahl zwar verschieden sein können, deren Verhältnisse aber zu einander als von der Natur gegeben unveränderlich sind.

Was man unter Aequivalent versteht.

Die nachstehende Tabelle giebt in alphabetischer Reihenfolge eine Uebersicht der gebräuchlichen Zeichen für die gegenwärtig

bekannten 61 Grundstoffe und der für dieselben auf dem Wege des Experimentes ermittelten Aequivalentzahlen, wobei, wie im Obigen angeführt, H = 1 angenommen ist. Viele Schriftsteller nehmen nach dem Vorgange von J. J. Berzelius (geboren am 20. August 1779 zu Wasserlösa im Kirchspiel Wäfersunda in Ostgothland, gestorben zu Stockholm am 7. September 1848), welcher sich überhaupt um die Feststellung der chemischen Werthe der Elemente durch zahlreiche, eine für alle Zeiten bewundernswerthe Genauigkeit darbietende Versuche das grösste Verdienst erworben hat, das Aequivalent des Sauerstoffs als Ausgangspunkt an, bezeichnen es mit O und geben ihm den Werth = 100. In solchem Falle wird aber H den Werth 12,5 haben und somit alle auf den Wasserstoff als Einheit sich beziehenden Aequivalentzahlen durch Multiplication mit 12,5 sich in die Aequivalentzahlen verwandeln lassen, denen O = 100 zum Grunde liegt.

Chemische Aequivalente der Elemente.

Namen.	Zeichen.	Aequivalentenzahl.
Alumium	Al.	13,7.
Antimon	Sb.	120,0.
Arsen	As.	75,2.
Baryum	Ba.	68,5.
Beryllium	Be.	4,7.
Blei	Pb.	103,7.
Bor	Bo.	10,9.
Brom	Br.	80,1.
Cadmium	Cd.	55,8.
Calcium	Ca.	20,0.
Cer	Ce.	47,3.
Chlor	Cl.	35,5.
Chrom	Cr.	26,3.
Didym	D.	49,6.
Eisen	Fe.	28,0.
Erbium	E.	?
Fluor	F.	18,8.
Gold	Au.	197,0.
Iod	I.	127,0.
Iridium	Ir.	98,7.
Kalium	K.	39,2.
Kiesel	Si.	22,3.
Kobalt	Co.	29,5.
Kohlenstoff	C.	6,0.
Kupfer	Cu.	31,7.
Lanthan	La.	47,0.
Lithium	Li.	6,5.
Magnesium	Mg.	12,7.
Mangan	Mn.	27,6.
Molybdän	Mo.	46,0.
Natrium	Na.	23,2.
Nickel	Ni.	29,6.
Niobium	Nb.	?
Norium	No.	?
Osmium	Os.	99,6.
Palladium	Pd.	53,3.
Phosphor	P.	31,4.
Platin	Pt.	98,7.
Quecksilber	Hg.	100,0.
Rhodium	R.	52,2.
Ruthenium	Ru.	52,1.
Sauerstoff	O.	8,0.
Schwefel	S.	16,0.
Selen	Se.	39,7.
Silber	Ag.	108,0.
Stickstoff	N.	14,0.
Strontium	Sr.	43,7.
Tantal	Ta.	92,0.
Tellur	Te.	64,2.
Terbium	Tb.	?
Thorium	Th.	59,6.
Titan	Ti.	24,1.
Uranium	U.	59,5.
Vanadin	V.	68,7.
Wasserstoff	H.	1,0.
Wismuth	Bi.	104.
Wolfram	W.	92,0.
Yttrium	Y.	32,20.
Zink	Zn.	32,53.
Zinn	Sn.	58,9.
Zirkon	Zr.	22,4.

§ 48. Für die Feststellung der Aequivalentzahl eines chemischen Elementes reicht es übrigens nicht immer aus, die procentische Zusammensetzung einer oder mehrerer seiner Sauerstoff- oder anderer Verbindungen auf analytischem Wege zu ermitteln,

sondern es kommen hierbei noch andere Verhältnisse in Betracht, so z. B. dessen Isomorphie mit anderen gleichartig wirksamen Elementen, deren Aequivalentenzahl unzweifelhaft feststeht. Es ist z. B. das Alumiumoxyd (die Thon- oder Alaunerde) erfahrungsgemäss in 100 Th. aus 53,27 Alumium und 46,73 Sauerstoff zusammengesetzt. Wollte man nun die Zusammensetzung des Alumiumoxyds der des Wassers entsprechend betrachten und demzufolge durch AlO ausdrücken, so würde die Aequivalentenzahl des Alumiums = 9,12 sich herausstellen, denn

Welche Verhältnisse bei Feststellung der Aequivalente der einfachen

$$46{,}73 : 53{,}27 = 8 : 9{,}12.$$

Die Formel AlO für die Thonerde steht aber im Widerspruch mit Betrachtungen, die sich auf den Isomorphismus gründen. Wie bereits im S. 49 erwähnt worden, bezeichnet man mit diesem Namen die Eigenschaft gewisser ungleichartiger Körper, eine gleiche Krystallform anzunehmen und in ihren Verbindungen sich wechselseitig zu vertreten ohne wesentliche Veränderung dieser Form. Diese Erscheinung tritt aber ganz besonders bei zusammengesetzten Körpern hervor, deren chemische Zusammensetzungsweise in Betreff der Aequivalentenverhältnisse eine übereinstimmende ist. Die Thonerde zeigt sich jedoch niemals isomorph mit einem Oxyde von der Formel MO (wenn M irgend ein basisches Metall bedeutet), wohl aber mit Oxyden, deren Zusammensetzungsweise unzweifelhaft der Formel M^2O^3 entspricht, so mit Eisen-, Mangan- und Chromoxyd. Giebt man daher in Rücksicht hierauf dem Alumiumoxyd die Formel Al^2O^3, so ergiebt sich für Alumium die Aequivalentenzahl 13,68, denn

$$46{,}73 : 53{,}27 = 12 : 13{,}68.$$

Daraus, dass noch keine Verbindung aus 13,68 Alumium und 8 Sauerstoff bekannt ist, kann kein Einwand gegen die Richtigkeit dieser Aequivalentenzahl des Alumiums abgeleitet werden. So viel ist aber gewiss, dass, wenn irgendwie ein sauerstoffärmeres Alumiumoxyd noch entdeckt werden sollte, dieses jedenfalls eine den obigen Verhältnissen entsprechende Zusammensetzung haben wird. Die Zusammensetzung des unlängst entdeckten Chromoxyduls ist ein Beweis dafür.

Was von den einfachen Körpern, den Radicalen gilt, gilt auch von den zusammengesetzten, den Säuren und Basen; es entspricht das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers nicht immer der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile, in der kleinsten ganzen Zahl ausgedrückt, wenn diese Summe nicht die ganze Menge von dem zusammengesetzten Körper einschliesst, welche erfordert wird, um ein Aequivalent eines anderen gleichartig wirksamen zusammengesetzten Körpers in irgend einer Verbindung zu vertreten. So entspricht die Zusammensetzung der unterschwefeligen Säure zwar den Verhältnissen S + O, d. h. 16 Gewichtsth. Schwefel auf 8 Gewichtsth. Sauerstoff, deren Aequivalent aber der Formel S^2O^2, denn 48 Gewichts-

und der zusammengesetzten Körper in Betracht kommen.

theile unterschwefeliger Säure sind erforderlich, um gegen 47,2 Gewichtsth. Kaliumoxyd = KO, 40 Gewichtsth. Schwefelsäure = SO^3, zu vertreten.

Was man unter mehrsäurigen Basen und mehrbasischen Säuren versteht.

Nicht immer verbinden sich übrigens Säuren und Basen nach gleichen Aequivalenten zu normalen Salzen, sondern es hängt die Anzahl von Säure-Aequivalenten, welche mit einem Aequivalent Base zu einem solchen Salze sich vereinigen, von der Anzahl von Sauerstoffäquivalenten in einem Aequivalente Base ab. Die Thonerde und das Eisenoxyd, welche dem Obigen zufolge 3 Aequivalente Sauerstoff enthalten, nehmen auch in ihren normalen Salzen 3 Aequivalente Säure auf, und es muss daher die Zusammensetzung der normalen schwefelsauren Thonerde durch die Formel $Al^2O^3 3SO^3$, die des schwefelsauren Eisenoxyds durch $Fe^2O^3 3SO^3$ dargestellt werden. Eisenoxyd und Thonerde sind demnach mehrsäurige Basen, d. h. Basen, welche in ihren normalen Salzen mehr als 1 Aequivalent Säure aufnehmen. Andererseits giebt es auch mehrbasische Säuren, d. h. Säuren, deren normale Salze mehrere Aequivalente Base enthalten. So sind in den normalen phosphorsauren Salzen mit 1 Aequivalent Säure (PO^5) 3 Aequivalente Base verbunden, welche von ein-, zwei- oder dreierlei Art sein kann. Man bezeichnet daher die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure.

Beziehungen zwischen chemischen Aequivalenten und Wärmecapacität.

§ 49. Verschieden von den chemischen Aequivalenten, doch zu diesen in unverkennbaren, obwohl noch nicht hinreichend erkannten Beziehungen stehend, sind die thermischen, womit im Allgemeinen die in Zahlen ausgedrückten verschiedenen Gewichtsmengen verschiedener Elemente bezeichnet werden, welche zur Erhöhung ihrer Temperatur um eine gleiche Anzahl von Wärmegraden eine gleiche Wärmequantität erfordern. Unter allen Elementen, welche bis jetzt auf ihre Wärmecapacität untersucht worden sind, besitzt aber der Wasserstoff, im umgekehrten Verhältnisse zu seinem chemischen Aequivalente, welches, wie früher erwähnt, das kleinste ist, die grösste Wärmecapacität. Es beträgt nämlich dessen specifische Wärme, die des Wassers = 1 gesetzt, 3,294. Wird nun diese Zahl durch die specifische Wärme der übrigen Elemente, soweit sie mit einiger Sicherheit erforscht ist, dividirt, so erhält man als Product Zahlen, welche entweder sehr nahe mit den chemischen Aequivalentenzahlen übereinstimmen, oder halb oder doppelt so gross sind, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, deren erste Spalte die Namen der Elemente, die zweite deren Wärmecapacität für gleiche Gewichte (specifische Wärme), die Wärmecapacität des Wassers = 1,000 gesetzt, die dritte das Product der specifischen Wärme der betreffenden Elemente in die des Wasserstoffs, die vierte endlich die chemischen Aequivalente nach S. 70 enthält.

Thermische Aequivalente der Elemente.

Antimon		0,0508	64,84	120,0.
Arsen		0,0814	40,46	75,2.
Blei		0,0314	104,93	103,7.
Brom		0,1350	24,40	80,1.
Eisen		0,1138	28,94	28,0.
Gold		0,0324	100,00	197,0.
Iod		0,0541	63,75	127,0.
Iridium		0,0368	89,51	98,7.
Kadmium		0,0567	58,09	55,8.
Kobalt		0,1070	30,80	29,6.
Kohlenstoff	Kohle	0,2415	13,64	6.
	Diamant	0,1469	22,42	
	Graphit	0,2019	16,30	
Kupfer		0,0951	34,60	31,7.
Mangan		0,1441	22,86	27,6.
Molybdän		0,0722	45,62	46,0.
Nickel		0,1082	30,44	29,6.
Palladium		0,0593	50,55	53,3.
Phosphor		0,1887	17,45	31,4.
Platin		0,0324	101,66	98,7.
Quecksilber		0,0333	98,92	100,0.
Sauerstoff		0,2361	14,00	8.
Schwefel		0,2026	16,25	16.
Selen		0,0837	39,35	39,7.
Silber		0,0570	57,79	108.
Stickstoff		0,2754	11,96	14.
Tellur		0,0515	64,00	64,2.
Wasserstoff		3,2940	1,00	1.
Wismuth		0,0308	106,94	104.
Zink		0,0955	34,50	32,53.
Zinn		0,0562	58,60	58,9.

Beziehungen zwischen chemischen Aequivalenten und specifischer Wärme.

Diese Thatsache wurde zuerst von Dulong und Petit beobachtet, indem sie bei einer Anzahl von Elementen, deren Wärmecapacität sie ermittelten, fanden, dass man stets eine nahe constante Zahl (im Mittel 3,2) erhält, wenn man das Aequivalentengewicht dieses Elementes mit ihrer specifischen Wärme multiplicirt. Sie brachten dies in Zusammenhang mit der atomistischen Theorie, und stellten die Ansicht auf, dass die specifische Wärme der Atome eine gleiche sei, oder, mit anderen Worten, dass die Atome der Elemente, wie verschieden auch die ihre relativen Gewichte ausdrückenden Werthe seien, bei Mittheilung derselben Wärmemenge eine gleiche Temperaturerhöhung erfahren. Diese Untersuchungen sind besonders durch Regnault weiter ausgeführt und von ihm aus den Resultaten seiner Versuche gefolgert worden, dass die specifischen Wärmen der chemischen Aequivalente der Elemente entweder gleich, oder aber Multipla nach ganzen Zahlen von der kleinsten specifischen Wärme sind, dass somit die thermischen Aequivalente mit den chemischen entweder übereinstimmen, oder nur den halben Werth u. s. w. dieser letzteren haben. Die obige Tabelle bietet zwar erhebliche Abweichungen von der genauen Folgerichtigkeit dieses Gesetzes dar, berücksichtigt man aber die grossen Abstände, welche zwischen den chemischen Aequivalenten vieler Elemente statt-

finden, gegen welche jene Abweichungen doch immer nur klein genannt werden müssen, und ferner die grossen Schwierigkeiten, die sich der Feststellung von genauen, von allen fremden Einflüssen corrigirten specifischen Wärmen entgegenstellen, so kann aus diesen Differenzen nicht wohl ein gültiger Einwand gegen die Statthaftigkeit jener Folgerung Regnault's erhoben werden; doch würde es zur Zeit noch ungerechtfertigt sein, die chemischen Aequivalente mit den thermischen dadurch in nähere Uebereinstimmung zu bringen, dass man jene, wo sie doppelt so gross, halbirte u. s. w. Jedenfalls ist aber in der specifischen Wärme ein weiteres Mittel der Controle bei Bestimmung der Aequivalentenzahl gegeben. So musste die durch Regnault ermittelte specifische Wärme des Wismuths = 0,03084 entscheidend sein für die schliessliche Annahme, dass die chemische Constitution des Wismuthoxydes der Formel Bi^2O^3 und nicht der Formel BiO entsprechend sei, dass somit das Aequivalent des Wismuths nicht zu 72, sondern zu 104 angenommen werden müsse.

Faraday's elektrolytisches Gesetz.

§ 50. Endlich ist noch der von Faraday entdeckten Thatsache (elektrolytisches Gesetz) zu erwähnen, dass derjenige elektrische Strom, welcher die Zerlegung (Elektrolyse) von einem Aequivalente Wasser zu bewirken vermag, auch im Stande ist, von jedem andern binär zusammengesetzten Körper, der vom elektrischen Strome durchströmt wird, ebenfalls ein Aequivalent zu zersetzen, oder, was dasselbe ist, dass die durch die elektrischen Ströme abgeschiedenen Gewichtsmengen der heterogenen Bestandtheile zusammengesetzter Körper sich wie die chemischen Aequivalente verhalten, dass somit die elektrochemischen Aequivalente der Elemente mit den chemischen zusammenfallen. In der That, wenn derselbe Strom durch vier Zerlegungszellen geleitet wird, von denen die erste Wasser, die zweite Chlorsilber, die dritte Chlorblei, die vierte Chlorzinn, jedes aber im flüssigen Zustande, enthält, so verhalten sich die Quantitäten Wasserstoff, Silber, Blei, Zinn, welche von den vier negativen Polen ausgeschieden werden, wie 1 : 108 : 103,6 : 57,9, während an den positiven Polen Sauerstoff und Chlor, und zwar im Verhältnisse von 8 : 35,4, ausgeschieden werden. Aehnliche Thatsachen sind auch für viele zusammengesetzte Körper zweiter Ordnung (Salze) dargethan. Hiermit in Uebereinstimmung steht auch ein zweiter, ebenfalls von Faraday aufgestellter Erfahrungssatz, demzufolge die Elektrizitätsmenge, deren 1 Aeq. eines Elektrolyts zur Zersetzung bedarf, derjenigen gleich ist, welche 1 Aeq. desselben bei seiner galvanischchemischen Zersetzung durch wägbare Stoffe entwickelt. Wirklich wird auch bei Anwendung einer constanten Batterie mit amalgamirtem Zink auf 1 Aeq. (9 Th.) zersetztes Wasser sehr nahe genau 1 Aeq. Zink (32,53 Theile) aufgelöst.

§ 51. Was die Reihenfolge der Zeichen in den Symbolen für zusammengesetzte Körper anlangt, so ist man darin überein-

Gesetze für die Rechtschreibung der chemischen Formeln.

gekommen, den Radicalen oder überhaupt den passiven (electropositiven) Bestandtheilen die erste Stelle einzuräumen, und zwar gilt dies sowohl für die Zusammensetzungen erster, als auch für die Zusammensetzungen zweiter Ordnung. So besteht z. B. die reinste Schwefelsäure aus 1 Aequivalent Schwefel und 3 Aequivalenten Sauerstoff und wird, da der Schwefel darin das positive Element ist, ausgedrückt durch SO^3. Die concentrirteste Schwefelsäure des Handels ist eine chemische Zusammensetzung zweiter Ordnung, nämlich Schwefelsäurehydrat, worin das Wasser die Stelle der Base, also des passiven Bestandtheils eines schwefelsauren Salzes vertritt, es wird folglich ausgedrückt durch $HOSO^3$, welche entweder ohne alle Trennung nebeneinander, oder durch ein Komma getrennt $= HO, SO^3$, geschrieben werden. Eine ähnliche Verbindung ist das sogenannte Aetzkali, Kaliumoxydhydrat, da aber darin das Wasser die Stelle der Säure, also des activen (electronegativen) Elements vertritt, so steht es in der zweiten Stelle und das Ganze wird durch KO HO oder KO, HO ausgedrückt. Bei Zusammensetzungen dritter und vierter Ordnung werden der grösseren Deutlichkeit und leichteren Uebersicht wegen die einzelnen Glieder zweiter Ordnung durch das Zeichen + oder auch durch Kommata getrennt. So wird die Zusammensetzung des Kalifeldspathes (kieselsaures Kali mit kieselsaurer Thonerde) ausgedrückt durch $KO\,SiO^3 + Al^2O^3 3SiO^3$, die des Kali-Alauns (schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde und Krystallwasser) durch $KO\,SO^3 + Al^2O^3 3SO^3 + 24HO$. Das gelbe Blutlaugensalz ist $2KCy + FeCy + 3HO$, d. h. eine Verbindung aus 2 Aeq. Cyankalium, 1 Aeq. Eisencyanür und 3 Aeq. Krystallwasser.

Abgekürzte chemische Zeichenschrift.

Damit bei sehr complicirten Zusammensetzungen die Formel nicht allzulang ausfalle und deren Uebersichtlichkeit dadurch nicht beeinträchtigt werde, werden nicht selten nach dem Vorgange von Berzelius in der chemischen Zeichenschrift für die am häufigsten wiederkehrenden Elemente (Sauerstoff, Schwefel) einige leicht verständliche Abkürzungen angewandt. So bezeichnet Berzelius die Sauerstoffäquivalente der Oxyde und Säuren durch Punkte, die des Schwefels, wo derselbe die Rolle des Sauerstoffs spielt, durch Kommata über dem Zeichen des anderen Elements. Demzufolge ist die abgekürzte Formel des Alauns $\dot{K}\,\dddot{S}$, $\dddot{Al}^2\,3\dddot{S}$, $24\dot{H}$, des Schwefelwasserstoffs $\overset{''}{H}$, des Zinnobers $\overset{'}{Hg}$ u. s. w.

Classification der chemischen Elemente.

§ 52. Die chemischen Elemente, deren wir gegenwärtig 61 kennen, zerfallen zunächst in zwei Hauptabtheilungen, deren eine diejenigen umfasst, welche in Betreff ihres chemischen Verhaltens dem Sauerstoff, die zweite die, welche in gleicher Beziehung dem Wasserstoff am nächsten stehen. Die ersteren können daher als Oxygenoïde (sauerstoffähnliche), die letzteren als Hydrogenoïde (wasserstoffähnliche Elemente) bezeichnet werden.

Die Oxygenoïde und deren Verbindungen.

I. Die Oxygenoïde bilden zwei Unterabtheilungen, nämlich

A. absolute oder ausschliesliche Oxygenoïde, welche in allen Verbindungen, die sie mit anderen Elementen eingehen, immer als actives (formendes) Princip sich verhalten, daher auch einer Vereinigung unter einander nicht fähig sind. Es gehören dahin:

1. Sauerstoff (*Oxygenium*) = O = 8 oder 100;
2. Fluor (*Fluorium*) = F = 18,8 oder 237.

Der Sauerstoff bildet mit den Hydrogenoïden:

Sauerstoffsäuren (*Oxyacida*), z. B. Kieselsäure, *Acidum silicicum* = SiO^3;

Sauerstoffbasen (*Oxyda*), z. B. Kaliumoxyd, *Oxydum kalicum* = KO;

Sauerstoffsalze (*Oxysalia*), z. B. kieselsaures Kali, *Silicas kalicus* = $KO\,SiO^3$.

Mit Wasserstoff giebt Sauerstoff ein neutrales Oxyd, das Wasser = HO, welches mit Sauerstoffsäuren gleich einer Basis (z. B. $HO\,SO^3$), mit Sauerstoffbasen gleich einer Säure (z. B. KO HO) sich verbindet.

Das Fluor bildet mit Hydrogenoïden:

Fluorsäuren (*Fluorida*), z. B. Fluorkieselsäure, *Fluoridum silicicum* = SiF^3;

Fluorbasen (*Fluoreta*), z. B. Fluorkalium, *Fluoretum kalicum* = KF;

Fluorsalze (*Fluosalia*), z. B. Fluorkieselsaures Kali, *Fluosilicas kalicus* = $KF\,SiF^3$.

Mit Wasserstoff giebt Fluor eine Säure, Fluorwasserstoffsäure, *Fluoridum hydricum*, HF, welche mit Fluorkieselsäure zu einer Doppelsäure = $3HF\,2SiF^3$, *Fluosilicas sesqui-fluo-hydricus s. Acidum fluo-hydrico-silicicum,* gewöhnlich Kieselfluorwasserstoffsäure genannt, sich vereinigt, aus deren Einwirkung auf oxydirte Basen eine Reihe von eigenthümlichen Fluorsalzen hervorgeht, z. B. $3HF\,2SiF^3 + 3KO = 3HO + 3KF\,2Si\,FO^3$, d. h. Kieselfluorkalium, *fluosilicas sesqui-kalicus s. Kalium fluo-silicicum.*

B. amphotere Oxygenoïde, d. h. Säureerzeuger, welche dem Sauerstoff gegenüber als Radicale sich verhalten. Es gehören dahin:

Die Oxygenoïde u. d. deren Verbindungen.

3. Schwefel (*Sulfur*) S = 16 oder 200;
4. Selen (*Selenium*), Se = 39,7 oder 495,28;
5. Tellur (*Tellurium*), Te = 64,2 oder 801,76;
6. Chlor (*Chlorum*), Cl = 35,5 oder 443,28;
7. Brom (*Bromum*), Br = 80 oder 1000;
8. Iod (*Iodum*), I = 127 oder 1586;

Die drei ersten, welche sehr viel Uebereinstimmendes in ihren chemischen Verhältnissen darbieten, werden auch mit dem Collectivnamen Thionide bezeichnet. Sie liefern mit Sauerstoff je zwei gleichmässig zusammengesetzte Säuren, nämlich SO^2 und SO^3, SeO^2 und SeO^3, TeO^2 und TeO^3, mit Wasserstoff je eine Säure, worin der Wasserstoff als Radical sich verhält, also:

Thionide.

Schwefelwasserstoffsäure, *Sulfidum hydricum* oder *Acidum sulfhydricum* = HS;

Selenwasserstoffsäure, *Selenidum hydricum* oder *Acidum selenhydricum* = HSe;

Tellurwasserstoffsäure, *Telluridum hydricum* oder *Acidum tellurhydricum* = HTe,

mit Kalium und den übrigen Alkalimetallen je eine Base mit alkalischer Reaction, z. B.:

Schwefelkalium, *Sulfuretum kalicum*, KS;
Selenkalium, *Selenietum kalicum*, KSe;
Tellurkalium, *Telluretum kalicum*, KTe,

welche mit den vorhergehenden und anderen ähnlichen Verbindungen zu Schwefelsalzen (*Sulfosalia*) u. s. w. sich vereinigen, z. B.:

Schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium, *Sulfhydras kalicus*, KS,HS;

Selenwasserstoffsaures Selenkalium, *Selenhydras kalicus*, KSe,HSe;

Tellurwasserstoffsaures Tellurkalium, *Tellurhydras kalicus*, KTe,HTe.

Die drei letzteren bilden unter dem Namen Chloroide oder auch Halogene eine ähnliche Trias. Sie gehen mit Sauerstoff verschiedene Sauerstoffverbindungen ein, in welchen der Sauerstoff auf 1 Aeq. Radical zu 1, 3, 5 und 7 Aeq. enthalten ist, z. B. ClO (unterchlorige Säure, *Acidum hypochlorosum*), ClO^3 (chlorige Säure, *Acidum chlorosum*), ClO^5 (Chlorsäure, *Acidum chloricum*), ClO^7 (Ueberchlorsäure, *Acidum hyperchloricum*). — Mit Wasserstoff liefern sie je eine Säure, worin Wasserstoff als Radical sich verhält, nämlich:

Chloroide.

Chlorwasserstoffsäure, *Chloridum hydricum s. Acidum chlorhydricum* = HA;

Bromwasserstoffsäure, *Bromidum hydricum s. Acidum bromhydricum* = HBr;

Iodwasserstoffsäure, *Iodidum hydricum s. Acidum iodhydricum* = HI.

Mit Kalium und den anderen Alkalimetallen geben sie je eine vollkommen neutrale, salzähnliche (daher der Name: Halogene) Verbindung, welche mit den vorhergehenden keine Vereinigung eingehen, z. B.

Chlorkalium, *Chloretum kalicum* = KCl,
Bromkalium, *Brometum kalicum* = KBr,
Iodkalium, *Iodetum kalicum* = KI.,

sich aber doch mit gewissen anderen Chloriden, Bromiden und Iodiden mit metallischer Basis zu einer Art Chlor-, Brom- und Iodsalzen verbinden, so z. B. Chlor-, Brom- und Iodkalium mit Goldchlorid, Goldbromid und Goldiodid, nämlich:

Chlorgoldsaures Chlorkalium, *Chlorauras kalicus,* = KCl, Au Cl^3;

Bromgoldsaures Bromkalium, *Bromauras kalicus,* = KBr, Au Br^3;

Iodgoldsaures Iodkalium, *Iodauras kalicus,* = KI, AuI^3.

Die Hydrogenoïde und deren Verbindungen.

II. Die Hydrogenoïde verhalten sich den Oxygenoïden gegenüber stets passiv, treten niemals als Säuren- und Basenerzeuger auf, geben vielmehr Radicale für Säuren und Basen ab. Bei der Zersetzung ihrer binären Verbindungen durch den elektrischen Strom werden sie am negativen Pol abgeschieden, daher die für dieselben auch übliche Bezeichnung: electropositive Elemente. Sie zerfallen ebenfalls in zwei Abtheilungen, nämlich in Metalloïde und Metalle. — Die Metalle, deren Anzahl sehr gross ist, sind besonders durch mehrere gemeinsame physikalische Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet. Diese sind: Undurchsichtigkeit sowohl im festen, als auch im flüssigen Zustande, dadurch bedingter eigenthümlicher Glanz (Metallglanz), grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität und Beibehaltung dieser Eigenthümlichkeiten in den Verbindungen, welche sie unter einander eingehen und gewöhnlich Legirungen genannt werden. — Die Metalloïde (metallähnliche Elemente) ermangeln dieser Eigenschaften, oder wo die eine oder die andere sich vorfindet, ist es nur in sehr untergeordnetem Grade oder unter gewissen besonderen Verhältnissen, wie z. B. beim Kohlenstoff, welcher als Graphit und Coaks Wärme- und Elektrizitätsleiter ist. Die Metallähnlichkeit der Metalloïde tritt ganz besonders und allgemein in dem chemischen Verhalten hervor.

C. Die Metalloide sind:

9. Phosphor (*Phosphorus*) = P = 32 oder 400;
10. Bor (*Borum*) = B = 11 oder 136,4;

11. Kiesel (*Silicium*) = Si = 22,3 oder 277,77;
12. Wasserstoff (*Hydrogenium*) = H = 1 oder 12,5;
13. Kohlenstoff (*Carbogenium*) = C = 6 oder 75;
14. Stickstoff (*Nitrogenium*) = N = 14 oder 177.

Die Hydrogenoïde und deren Verbindungen.

Die drei letzteren bilden die wesentliche Grundlage der organischen Körper und können in Beziehung hierauf als organogene Metalloide bezeichnet werden; auch gehen aus ihrer Vereinigung unter einander die zahlreichen zusammengesetzten Radicale hervor, von denen manche in ihrem chemischen Verhalten der einen oder der anderen Art von chemischen Elementen ganz und gar nachahmen, so Cyan den amphoteren Oxygenoiden, Ammonium den metallischen Hydrogenoiden. Phosphor, Bor und Kiesel dagegen sind vorzugsweise Bestandtheile von Mineralsubstanzen und könnten daher wohl oryktogene Metalloide genannt werden. — Sämmtliche liefern mit Sauerstoff keine Basen, sondern nur saure und neutrale Oxyde.

D. Die Metalle zerfallen zunächst in drei Unterabtheilungen, nämlich:

a) Alkalimetalle, d. h. alkalische Oxyde bildende Metalle. Sie zersetzen das Wasser schon bei niederer Temperatur, verwandeln sich dabei in Oxydhydrate, welche im Wasser gelöst bleiben und demselben alkalische Reactionen ertheilen, d. h. die Eigenschaft, rothen Lackmus zu bläuen, Veilchensaft zu grünen, Curcuma zu bräunen. Sie sind mehrentheils durch ein geringes specifisches Gewicht ausgezeichnet, daher sie auch mit den Metallen der nächstfolgenden Abtheilung im Allgemeinen Leichtmetalle genannt werden. Es gehören dahin:

Alkalimetalle.

15. Kalium (*Kalium*) = K = 39,2 oder 490;
16. Natrium (*Natrium*) = Na = 23 oder 287,20;
17. Lithium (*Lithium*) = Li = 6,5 oder 81,66;
18. Calcium (*Calcium*) = Ca = 20 oder 250;
19. Baryum (*Baryum*) = Ba = 68,5 oder 855,3;
20. Strontium (*Strontium*) = Sr = 43,8 oder 548.

Die Oxyde der drei ersteren, welche auch im kohlensauren Zustande dem Wasser alkalische Eigenschaften verleihen, werden auch als Alkalien im engern Sinne bezeichnet. Die Oxyde der drei letzteren, welche, mit Kohlensäure verbunden, in Wasser sich nicht lösen, dasselbe daher nicht alkalisch machen, heissen auch alkalische Erden oder erdige Alkalien. —

b) Erdmetalle, d. h. Metalle, deren Oxyde die sogenannten Erden darstellen, welche in Wasser entweder gar nicht oder doch nur sehr unbedeutend löslich sind, so dass sie diesem entweder keine oder doch

nur sehr schwache alkalische Reactionen ertheilen. Sie zersetzen kaltes Wasser nicht, einige aber siedendes. Es gehören dahin:

Erdmetalle.

21. Magnesium (*Magnesium*) = Mg = 12 oder 150;
22. Aluminium (*Alumium*) = Al = 13,7 oder 171,25;
23. Beryllium (*Beryllium*) = Be = 4,7 oder 58,75;
24. Zirconium (*Zirconium*) = Zr = 22,4 oder 280;
25. Norium (*Norium*) = No = ? ;
26. Thorium (*Thorium*) = Th = 59,6 oder 743,86;
27. Yttrium (*Yttrium*) = Y = 32,2 oder 401;
28. Terbium (*Terbium*) = Tb = ? ;
29. Erbium (*Erbium*) = E = ?

c) Erzmetalle, d. h. Metalle, deren im Mineralreiche vorkommende Verbindungen, so weit sie schon in früherer Zeit bekannt waren, von jeher Erze (*Minerae*) genannt wurden. Sie sind vorzugsweise durch ein hohes specifisches Gewicht (6—24) ausgezeichnet, daher auch die für dieselben übliche Bezeichnung Schwermetalle. Man theilt sie in mehrere Gruppen und Untergruppen ein, deren unterscheidende Merkmale von ihrem Verhalten zum Sauerstoff und Schwefelwasserstoff hergenommen sind, nämlich:

Unedele Metalle.

α. Unedele Metalle, d. h. Metalle, welche beim Erhitzen bei Luftzutritt atmosphärischen Sauerstoff aufnehmen (sich oxydiren) und einmal oxydirt nur unter Beihilfe eines substantiellen Mittels sich desoxydiren (reduciren) lassen. Solcher Metalle giebt es 25. Sie zerfallen in Betreff des Verhaltens ihrer mit Säuren zu Salzen verbundenen basischen Oxyde zum Schwefelwasserstoff in folgende Untergruppen:

αα. Unedele Metalle, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff unter keiner Bedingung in Schwefelmetalle verwandelt werden. Es gehören dahin:

30. Cer (*Cererium*) = Ce = 47,3 oder 590;
31. Lanthan (*Lanthanum*) = La = 47 oder 588;
32. Didym (*Didymium*) = Di = 49,6 oder 620;
33. Titan (*Titanum*) = Ti = 24,1 oder 301,5;
34. Tantal (*Tantalum*) = Ta = 92 oder 1150;
35. Niob (*Niobium*) = Nb = ?
36. Chrom (*Chromium*) = Cr = 26,3 oder 329.

ββ. Unedele Metalle, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden, wenn die Lösung ein Uebermaass an Mineralsäure enthält. — Es gehören dahin:

37. Vanad (*Vanadium*) = Vd = 68,7 oder 856,9; Unedele Metalle.
38. Mangan (*Manganum*) = Mn = 27,6 oder 344,7;
39. Eisen (*Ferrum*) = Fe = 28 oder 350;
40. Kobalt (*Cobaltum*) = Co = 29,5 oder 368,65;
41. Nickel (*Niccolum*) = Ni = 29,6 oder 369,33;
42. Uran (*Uranium*) = U = 60 oder 750;
43. Zink (*Zincum*) = Zn = 32,5 oder 406,6.

γγ. Unedele Metalle, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, gleichviel, ob die Lösung neutral ist, oder ein Uebermaass von Säure oder Alkali enthält. Es gehören dahin:

44. Cadmium (*Cadmium*) = Cd = 55,8 oder 696,77;
45. Kupfer (*Cuprum*) = Cu = 31,7 oder 395,6;
46. Blei (*Plumbum*) = Pb = 104 oder 1296;
47. Wismuth (*Bismuthum*) = Bi = 104 oder 1300;
48. Zinn (*Stannum*) = Sn = 58,9 oder 735,3;
49. Wolfram (*Wolframium*) = W = 92 oder 1150,78;
50. Molybdän (*Molybdaenum*) = Mo = 46 oder 574,8;
51. Antimon (*Stibium*) = Sb = 120 oder 1500;
52. Arsen (*Arsenium*) = As = 75,2 oder 940;
53. Osmium (*Osmium*) = Os = 99,6 oder 1245;
54. Ruthenium (*Ruthenium*) = Ru = 52,1 oder 651.

β. Edele Metalle, d. h. Erzmetalle, welche beim Erhitzen bei Luftzutritt entweder gar nicht oder doch nur schwierig sich oxydiren und, einmal oxydirt, durch stärkeres Erhitzen ohne Beihilfe eines substanziellen Reductionsmittels desoxydirt werden können. Es sind deren 7, nämlich: Edele Metalle.

55. Rhodium (*Rhodium*) = Rh = 52,2 oder 652;
56. Iridium (*Iridium*) = Ir = 98,7 oder 1233,75;
57. Palladium (*Palladium*) = Pd = 53,3 oder 665,5;
58. Platin (*Platin*) = Pt = 98,7 oder 1233,75;
59. Gold (*Aurum*) = Au = 197 oder 1586;
60. Silber (*Argentum*) = Ag = 108 oder 1350;
61. Quecksilber (*Hydrargyrum*) = Hg = 100 od. 1250.

Allotropie und Isomerie.

§ 53. Mehrere von den im Vorhergehenden genannten chemischen Elementarstoffen zeigen die merkwürdige Erscheinung, dass sie unter denselben äusseren Verhältnissen in mehreren in Betreff der physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten Allotropie.

Allotropie. durchaus verschiedenen Zuständen aufzutreten vermögen, so dass man nicht umhin könnte, sie in diesen verschiedenen Zuständen für durchaus verschiedene Materien zu halten, wenn nicht andererseits die Möglichkeit vorläge, sie willkürlich aus dem einen in den anderen Zustand überzuführen und auch aus ihnen unter denselben qualitativen und quantitativen Einflüssen vollkommen identische Producte zu erzeugen. Höchst interessante und auffallende Beispiele der Art bieten z. B. der Kohlenstoff und der Phosphor dar. In der That, nichts kann verschiedener sein, als Diamant, Graphit und Kohle, und doch liefern alle drei Körper beim Erhitzen in Sauerstoffgas ein und dasselbe Product, Kohlensäuregas, und zwar in gleicher Menge. Der farblose und der rothe Phosphor, physisch, wie chemisch so durchaus verschieden, liefern beim Verbrennen in Sauerstoffgas dieselbe Phosphorsäure. Man bezeichnet solche Erscheinungen mit dem Namen **Allotropie** (von *ἀλλότροπος*, anders beschaffen).

Es könnte wohl sein, dass manche unter den Elementarstoffen, welche zur Zeit als verschiedenartige Substrate unterschieden werden, nur derartige verschiedene allotropische Zustände eines und desselben Stoffes wären, dessen verschiedenartige Eigenthümlichkeit auch in den chemischen Verbindungen eine dauernde ist. Behält doch auch der amorphe, zähflüssige, braune Schwefel, wenn er in kochendem Leinöl gelöst worden, seine sonst vorübergehenden besonderen Eigenthümlichkeiten dauernd bei.

Isomerie. Auch bei zusammengesetzten Körpern zeigt sich eine ähnliche Erscheinung. Viele unter ihnen, obwohl durchaus verschieden in Betreff ihres gesammten physikalischen und chemischen Verhaltens, bieten doch bei der chemischen Analyse nicht die geringste wahrnehmbare Abweichung in der materiellen Qualität und relativen Quantität der Zersetzungsproducte dar. Man bezeichnet hier die Erscheinung mit dem Namen **Isomerie** (von *ἰσομερής*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Solche isomerische Stoffe kommen besonders unter den von organischen Körpern unmittelbar oder mittelbar abstammenden Producten häufig vor. So gehören z. B. dahin die Stärke, das Gummi, der Zucker, die vegetabilische Faser (Cellulose), ferner viele sauerstofffreie ätherische Oele (Citronöl, Terpentinöl, Pfefferöl u. s. w.), viele zusammengesetzte Aetherarten, z. B. Wein-Essigäther = C^4H^5O, $C^4H^3O^3$ und Holz-Metacetonäther = C^2H^3O, $C^6H^5O^3$, Holz-Essigäther = C^2H^3O, $C^4H^3O^3$ und Wein-Ameisenäther = C^4H^5O, C^2HO^3.

Die Ursache der Isomerie kann übrigens je nach der Art der Körper, bei der sie sich zeigt, eine verschiedene sein. Jedenfalls giebt sie aber den unzweifelhaftesten Beweis ab, dass die Materie nicht unendlich theilbar sein kann, dass sie vielmehr aus nicht weiter spaltbaren Theilchen (Atomen) bestehen muss, deren Untheilbarkeit eine absolute Durchdringung nicht zulässt. Bei Zusammensetzungen erster Ordnung kann die Isomerie entweder auf

einem Unterschiede in der Gruppirungsweise der elementaren Atome der ungleichartigen Bestandtheile, so z. B. in den gechlorten Producten der holländischen Flüssigkeit und des Aethylchlorürs (vgl. § 152), oder auf einer auch in der Verbindung fortdauernden Allotropie des einen oder des anderen Grundstoffes beruhen, wie z. B. beim Weinsäurehydrat und beim Traubensäurehydrat, deren Zusammensetzung nicht anders als durch die gemeinschaftliche Formel 2HO, $C^8H^4O^{10}$ ausgedrückt werden kann. Bei Zusammensetzungen zweiter Ordnung wird die Isomerie in den allermeisten Fällen dadurch bedingt, dass die betreffenden Körper in einem Aequivalente zwar dieselbe absolute Anzahl von Aequivalenten derselben Grundstoffe einschliessen, dass aber die letzteren darin zu näheren Bestandtheilen anderer Art vereinigt sind. So ist das Buttersäurehydrat: HO, $C^8H^7O^3$, der Wein-Essigäther: C^4H^5O, $C^4H^3O^3$, der Holz-Metacetonäther: C^2H^3O, $C^6H^5O^3$, welche 3 Formeln der empirischen Formel $C^8H^8O^4$ entsprechen und folglich ein und dieselbe procentische Elementarzusammensetzung ergeben. Aehnlich verhält es sich mit dem Harnstoff (Urenoxyd-Ammoniak = C^2NHO^2, NH^3) und dem cyansauren Ammoniumoxyde (NH^4O, C^2NO), dem Cyansäurehydrat (HO, C^2NO) und dem Cyamelid (C^2NHO^2), welche zusammengesetzte Körper ausserdem noch dadurch merkwürdig sind, dass sie willkürlich der eine in den anderen sich umwandeln lassen (Metamerie). In manchen anderen Fällen beruht die Isomerie darauf, dass in den betreffenden Körpern eine verschiedene absolute Anzahl von Aequivalenten der einzelnen Grundstoffe zu einem zusammengesetzten Aequivalente vereinigt sind (Polymerie), so beim Holzäther C^2H^3O und dem Weingeiste $C^4H^6O^2$; obwohl auch hier eine Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzungsweise in vielen Fällen die Grundursache der Isomerie sein kann, wie z. B. unzweifelhaft beim Aldehyd $C^4H^4O^2$ und beim Wein-Essigäther C^4H^5O, $C^4H^3O^3$. Wandelbarkeit oder Metamerie isomerischer Substanzen.

Die Entstehung und Umwandlung der zusammengesetzten Körper.

§ 54. Die Anzahl der möglichen zusammengesetzten Körper wird zwar durch das Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse wesentlich beschränkt, nichtsdestoweniger ist aber doch deren Menge ausserordentlich gross und fast täglich werden neue entdeckt und hervorgebracht. Nur sehr wenige von den bekannten zusammengesetzten Körpern lassen sich aber durch unmittelbares Zusammenbringen der isolirten Bestandtheile unter irgend welchen äusseren Verhältnissen erzeugen; bei weitem die Mehrzahl entsteht auf indirectem Wege aus der wechselseitigen Zersetzung bereits vorhandener Zusammensetzungen, wie bereits in Die zusammengesetzten Körper entstehen meistens auf indirectem Wege.

§§ 10. 18 in Betreff vieler Sauerstoffverbindungen erster und zweiter Ordnung angeführt ist. Ganz besonders wirksam ist hierbei nächst der sogenannten prädisponirenden Verwandtschaft (vergl. S. 17) der Zustand, welchen man gewöhnlich mit dem Ausdrucke *Status nascens* bezeichnet, und es ist daher die Kenntniss der Wege, durch die es gelingt, die Körper im Momente ihres Austretens aus irgend einer Zusammensetzung auf einander einwirken zu lassen, eines der wichtigsten Erfordernisse der Kunst, chemische Verbindungen zwischen je zwei und mehreren Körpern hervorzubringen.

Entstehung von zusammengesetzten Körpern auf mittelbarem Wege.

Zu den Körpern, welche überhaupt ausschliesslich nur auf mittelbarem Wege hervorgebracht werden, gehören vor Allem die organischen Zusammensetzungen, d. h. die complicirten chemischen Erzeugnisse der organisirten Körper, Pflanzen und Thiere, und die, diesen in der Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten ähnlichen Kunstproducte. Noch kein einziger von diesen Körpern ist bis jetzt unmittelbar aus seinen isolirten Bestandtheilen dargestellt worden, sehr viele kennen wir sogar zur Zeit nur als ausschliessliche Erzeugnisse des Organismus, wie z. B. den Rohrzucker, die natürlichen flüchtigen und fetten Oele, die Harze, sehr viele Alkaloïde u. s. w. Aber auch im Mineral- oder anorganischen Reiche kommen viele zusammengesetzte Körper vor (so z. B. die meisten Edelsteine), welche entweder der chemischen Zusammensetzung oder auch nur der Form nach künstlich noch nicht hervorgebracht worden sind, weil die Verhältnisse, unter denen sie entstanden oder sich gestaltet haben, uns unbekannt sind, oder nicht zur Verfügung stehen; andere hat man in neuerer Zeit darzustellen gelernt (z. B. den Spinell). —

Der fortdauernde Bestand chemischer Zusammensetzungen ist an gewisse Bedingungen geknüpft.

§ 55. Hat die Erzeugung einer chemischen Verbindung stattgefunden, so ist nicht selten deren Fortdauer mit der Fortdauer gewisser Verhältnisse, welche zur Zeit der Entstehung obwalteten, eng verknüpft, so dass mit dem Aufhören dieser Verhältnisse auch die Verbindung aufhört und deren Elemente auseinander- und in neuer Art zusammentreten. So findet das Entstehen und Auftreten vieler Säuren im unneutralisirten Zustande nur bei Gegenwart von Wasser (z. B. Salpetersäure, Kleesäure, Essigsäure), anderer nur bei Gegenwart wirklicher Basen (z. B. unterschwefelige Säure) statt, und es können die ersteren nur im gewässerten, die letzteren nur im Zustande von Salzen existiren.

Bei noch anderen Verbindungen ist die Fortdauer an gewisse äussere Temperaturen geknüpft. So kann das krystallwasserhaltige Chlornatrium, das flüssige Cyansäurehydrat nur bei Temperaturen unter 0 existiren, darüber verwandelt sich das erstere in Wasser und würfeliges Kochsalz, das letztere in Cyamelid. — Das bei gewöhnlicher Temperatur feste, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche Chloral verwandelt sich in der Hitze in eine ölartige, leichte Flüssigkeit, die nach dem Erkalten flüssig

bleibt, mit Aether und Weingeist in jedem Verhältniss sich mischen lässt, aber allmälig in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Die wasserleere Schwefelsäure zerfällt in der Glühhitze in schwefelige Säure und Sauerstoff, das Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff. Sehr viele organische Zusammensetzungen, z. B. die verschiedenen Zucker- und Fettarten, viele organische Säuren, verwandeln sich schon bei 120 bis 150° in verschiedene neue Producte ganz anderer Art. Man bezeichnet daher auch diese und andere ähnliche Körper als nicht feuerbeständige oder nicht flüchtige, zum Unterschiede von denen, die durch die Hitze entweder keine Entmischung erleiden, oder, bevor diese eintritt, bei allmäliger Erhitzung in einen Dampf übergehen, aus welchem an kalter Stelle der ursprüngliche Körper unverändert sich regenerirt. Solche Körper werden flüchtige oder verflüchtigbare genannt. Es giebt übrigens auch unter letzteren nur wenige, welche der umwandelnden Einwirkung einer hinreichend hochgesteigerten Temperatur zu widerstehen vermögen. Ist es doch in neuester Zeit gelungen, durch die Hitze des schmelzenden Platins das Wasser in seine Bestandtheile zu zerlegen. Es ist daher wohl denkbar, dass, wie in sehr niederen (vgl. S. 11), so auch für uns unmessbaren hohen Temperaturen keine chemische Verbindung mehr stattfindet, und Körper, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen die stärkste Anziehung zu einander äussern, sich nebeneinander in einem und demselben Raume würden befinden können, ohne auf einander zu wirken. So waren unstreitig die Bestandtheile des Erdkörpers zu einer Zeit, wo er eine ausserordentlich hohe Temperatur besass, in ganz anderer Weise geordnet als gegenwärtig, und möglicherweise mochten viele ursprünglich in Dampfform ausser aller chemischen Verbindung neben einander bestehen, wie zur Zeit noch die wesentlichen Gemengtheile der Atmosphäre, und erst mit dem Sinken der Temperatur trat allmälig Verdichtung und chemische Wechselwirkung ein.

Viele zusammengesetzte Körper sind durch Wärme,

Nicht minder als der feurig-flüssige Zustand ist auch der wässrig-flüssige der Umwandlung chemischer Zusammensetzungen in hohem Grade förderlich. Unterschwefeligsaures Silberoxyd, mit Wasser angerührt, verwandelt sich sehr schnell in Schwefelsilber und Schwefelsäure ($AgOS^2O^2 = AgS + SO^3$); cyansaures Kali, in Wasser gelöst, verwandelt sich in zweifach kohlensaures Kali und Ammoniak ($KOC^2NO + 3HO = KO2CO^2 + NH^3$); cyansaures Ammoniumoxyd verwandelt sich in Wasser allmälig in Harnstoff ($NH^4O, C^2NO = C^2N^2H^4O^2$).

andere durch Wasser zersetzbar.

§ 56. Ganz besonders sind aber solchen vom Wasser begünstigten Umwandlungen gewisse in Thieren und Pflanzen ausserordentlich verbreitete Producte von sehr complicirter Zusammensetzung unterworfen, welche man gewöhnlich unter dem Namen Proteïn- oder auch albuminöse Substanzen begreift. Ihre Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, verfallen diese Substanzen einer immer weiter um sich greifenden Umänderung, gehen unter Aushauchung übelriechender Producte in Fäulniss über und lösen sich allmälig vollständig in einfachere Verbindungen (Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff) auf, welche, weil mehrentheils verflüchtigbar, in die Atmosphäre übergehen und hier, wenn sie oxydirbar sind, endlich der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs unterliegen. Sehr merkwürdig ist es hierbei, dass diese Körper den eigenen Entmischungszustand sehr leicht auch auf andere, an und für sich der Fäulniss nicht fähige Stoffe übertragen, wenn sie neben diesen in dem Medium, innerhalb welchem die Fäulniss vor sich geht, sich befinden, und zwar gleichviel, ob sie ursprünglich gleichzeitig vorhanden sind (wie im Traubensafte, im Harn, in der Milch), oder nachträglich zugesetzt werden (wie bei der Bierwürze, der Branntweinmaische). Man nennt solchen secundären Vorgang gewöhnlich Gährung, den dieselbe hervorrufenden Körper Gährmittel oder Ferment und unterscheidet von ersterer verschiedene Arten, welche nach dem dabei auftretenden wichtigsten oder am meisten in die Sinne fallenden Producte näher bezeichnet werden (Zuckergährung, Weingährung, Milch- und Buttersäuregährung, Brotgährung, Bittermandelöl- und Senfölgährung u. s. w.). Ueberhaupt verdanken wir den verschiedenen Gährungsvorgängen den Besitz sehr vieler Substanzen, welche uns allmälig unentbehrlich geworden sind, und es ist die genaue Erforschung dieser Vorgänge, der verschiedenen Phasen, welche die denselben unterliegenden Materien durchgehen, und der verschiedenen Modificationen, welche sie bei abweichender Art des Ferments und abweichenden äusseren Verhältnissen, besonders in der Temperatur, dem Zutritte oder Abschlusse der Luft, erfahren, für den theoretischen, wie für den ausübenden Chemiker von höchster Wichtigkeit. Sie gewährt dem ersteren nicht selten eine richtige Einsicht in die wahre Zusammensetzungsweise vieler organischer Stoffe (z. B. beim Amygdalin, beim Salicin), und giebt dem letzteren die Mittel an die Hand, mannigfaltige Producte sich zu verschaffen, welche entweder natürlich gar nicht (Weingeist), oder nur in unzureichender Menge (z. B. Traubenzucker) sich vorfinden.

Was man unter Gährung versteht.

Reproduction der Fermente.

Eine andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der in Entmischung begriffenen Gährungserreger oder Fermente besteht darin, dass sie, mit denselben Substanzen, aus denen sie entstehen, oder ähnlichen, welche sich aber noch in unverletztem Zustande befinden, wenn auch in noch so kleiner Menge in Berührung gebracht, in diesen in äusserst kurzer Zeit denselben oder einen ähnlichen Zustand der Entmischung und demnach die eigene Reproduction hervorrufen. Hefe, der Bierwürze zugesetzt, veranlasst in dieser sehr bald weinige Gährung und Hefebildung.

Fauliges Blut, mit frischem Blut in Berührung gebracht, veranlasst die Fäulniss des letzteren in viel kürzerer Zeit, als es ohnedem geschehen wäre, ja sogar unter Verhältnissen, unter denen sie sich ohne solche Berührung nicht gezeigt haben würde, daher die nothwendige grosse Vorsicht beim Seciren von Leichnamen. Aehnlich verhält es sich mit Obst, Fleisch, Eiern u. a., wenn bereits angegangene Stücke mit den übrigen in Berührung bleiben.

Einen ganz besonderen Einfluss auf das Beginnen der Entmischung bei fäulnissfähigen Substanzen hat nächst der Feuchtigkeit noch die Luft oder richtiger der atmosphärische Sauerstoff. Alle Pflanzensäfte und thierischen Flüssigkeiten, so wie mit Wasser durchdrungene Theile von Pflanzen und Thieren, welche mit der Luft in Berührung, wenn auch nur vorübergehend, gebracht werden, nehmen Sauerstoff daraus auf; die Entmischung, welche bei ursprünglichem Ausschluss der Luft entweder gar nicht oder erst nach viel längerer Zeit eingetreten sein würde, wird hierdurch eingeleitet und dauert in den meisten Fällen auch dann fort, wenn nachher die Luft ausgeschlossen wird. Dagegen heben die Entziehung von Wasser (durch Auspressen, Trocknen), Frostkälte, eben so Siedehitze den Entmischungsprocess auf. Auf der ersteren Thatsache beruht unter anderen die Fabrication der Dauer- oder Presshefe, auf der zweiten die Nützlichkeit der Eiskeller zur Aufbewahrung von Wildpret, die Conservirung von in Eis eingeschlossenen Thierleibern durch Jahrtausende; durch die dritte endlich wird, bei gleichzeitigem Ausschluss der Luft, die Wirksamkeit des Appert'schen Verfahrens zur jahrelangen Conservirung von Nahrungsmitteln, die unter den gewöhnlichen Verhältnissen so leicht dem Verderben unterliegen, bedingt. Ausserdem kommt aber auch gewissen ponderabilen Stoffen eine fäulnisswidrige (antiseptische) Wirksamkeit zu, wovon man nicht selten in der Haushaltung, der Technik und Industrie Anwendung macht, so dem Salz (daher das Einsalzen und Einpökeln), dem Zucker (daher das Candiren), dem Kreosot oder überhaupt den brenzlichen Stoffen (daher das Räuchern), dem Quecksilberchlorid, daher dessen Anwendung zur Conservirung des Holzes (Kyanisiren), der Leichname (Einbalsamiren). Die letztere Substanz ist übrigens ein sehr starkes Gift und erfordert demnach grosse Vorsicht.

Die atmosphärische Luft leitet in vielen Fällen die Fäulniss ein.

Wie man der Fäulniss entgegenwirkt.

Wenn, wie wohl zuweilen der Fall, die Wirksamkeit gewisser Fermente eine so weit greifende ist, dass sie in anderen Körpern auch unter Verhältnissen eine Entmischung hervorrufen, wo solche normaler Weise nicht eintreten würde, so nennt man sie Contagien oder auch Ansteckungsstoffe. Das Blattercontagium, das sogenannte Wurst- und Käsegift, das kranke thierische Blut, die Leichenjauche sind Stoffe der Art, und die Infection durch dieselben hat nicht selten für den Inficirten die fürchterlichsten Folgen nach sich gezogen. Chlor ist aber das kräftigste Zerstö-

Contagien.

rungsmittel aller dieser Contagien, daher die Anwendung von Chlorwaschungen und Chlorräucherungen (vergl. § 73).

Das Auftreten von Organismen in faulenden Substanzen.

Die Stätte oder der Herd, innerhalb welchem die Fäulniss oder Gährung vor sich geht, zeigt sich gewöhnlich besonders günstig für die Entwickelung der Keime gewisser niederer Organismen, als Pilze, Infusorien u. dgl., weswegen auch diese an solcher Stätte gewöhnlich sehr bald und in ausserordentlicher Menge zum Vorschein kommen. Es ist aber eine Verkennung und falsche Auslegung des thatsächlichen Vorganges gewesen, wenn in früherer Zeit diese Organismen selbst als die Erreger der Gährung oder Fäulniss und umgekehrt Gährung und Fäulniss als Erzeuger dieser Organismen (*Generatio spontanea seu aequivoca*) bezeichnet wurden.

ZWEITER THEIL.

ANGEWANDTE CHEMIE.

A. Ametalle.

1. Sauerstoff.

O = 8.

(*Oxygenium.*)

Vom **Sauerstoff** ist bereits im ersten Theile § 7 u. ff. das in pharmaceutischer Beziehung Wissenswürdigste ausführlich abgehandelt worden.

2. Fluor.

F = 18,8.

(*Fluorium.*)

§ 57. Der Name ist hergenommen vom Flussspath, einem häufig vorkommenden späthigen Mineral, welches bei gewissen hüttenmännischen Arbeiten als flussbeförderndes Mittel (daher der Name) benutzt wird. Der Flussspath ist nämlich Fluorcalcium (CaF), doch kann weder aus diesem, noch aus anderen Fluorverbindungen das Fluor rein abgeschieden werden; immer geht es bei seinem Austritte aus irgend einer Verbindung eine neue ein, sei es nun mit dem einen oder dem anderen Bestandtheile des zur Zerlegung angewandten Agens, wie bei der Behandlung von Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit der Substanz des Gefässes, innerhalb welchem die Zerlegung geschieht, welches dadurch zerstört wird, daher auch der diesem Elemente von **Ampère** beigelegte Name **Phthor** (von *φθόριος*, zerstörend). Es ist daher bis dahin das Fluor in reiner Form nicht bekannt, doch ist es höchst wahrscheinlich, dass es, dem Sauerstoff ähnlich, ein permanentes Gas ist, da es sogar mit Kiesel und Bor, zwei der feuerbeständigsten Elemente, permanent gasförmige Verbindungen eingeht. Mit Chlor, Brom, Iod, Stickstoff und Kohlenstoff sind Verbindungen des Fluors noch nicht dargestellt worden, wohl aber mit fast allen Metallen. Natürlich findet es sich ausser im Flussspath noch in geringer Menge in mehreren anderen, jedoch Vorkommen des Fluors.

mehrentheils selteneren Mineralien, so im Topas, einer Verbindung von Fluoralumium mit kieselsaurer Thonerde. Das Fluorcalcium selbst findet sich übrigens auch in geringer Menge in den thierischen Knochen, besonders im Schmelze der Zähne.

Fluorverbindungen. Von Fluorverbindungen sind besonders die Fluorwasserstoffsäure (*Fluoridum hydricum*, s. *Acidum fluohydricum*), gewöhnlich auch Flusssäure (*Acidum fluoricum*) genannt, = HFl, und deren Verbindung mit Fluorkiesel, die Fluorkiesel-Fluorwasserstoffsäure (*Fluoridum hydrico-silicicum* = $3HFl 2SiFl^3$), gewöhnlich Kieselfluorwasserstoffsäure (*Acidum fluosilicicum*) genannt, in chemisch-technischer und chemisch-analytischer Beziehung wichtig.

Fluorwasserstoffsäure. Die Fluorwasserstoffsäure entsteht sehr leicht bei gelindem Erwärmen von fein gepulvertem Flussspath (Fluorcalcium) mit concentrirter Schwefelsäure, wobei der Vorgang folgender ist: $CaFl + HO SO^3 = CaO SO^3 + HFl$. Der Fluorwasserstoff entweicht als Gas und wird in Wasser, worin es sehr löslich ist, aufgefangen. Die Operation muss in einem Apparat aus Blei ohne Zinnlöthung vorgenommen werden, da die Fluorwasserstoffsäure alle Gefässe, in deren Zusammensetzung Kieselsäure eingeht, zerstört. Ein zu diesem Zwecke vortheilhaft anzuwendender einfacher Apparat ist in Fig. 47 dargestellt. Derselbe besteht in einer etwas tiefen bleiernen Schaale *a* mit gewölbtem Deckel *b*. Man schüttet fein gepulverten Flussspath in die Schaale, giesst so viel concentrirte Schwefelsäure, als zur Bildung eines dünnen Breies durch Umrühren mit einem Bleistab erforderlich hinzu, setzt dann einen ebenfalls aus Blei verfertigten Dreifuss hinein und auf diesen eine bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllte Platinschaale. Man legt den Deckel auf und stellt die Schaale auf mässig erwärmten Sand. Nach einigen Stunden hebt man den Deckel ab, giesst den Inhalt der Platinschaale schnell in eine bereit stehende Flasche aus Gutta-Percha aus, füllt sie von Neuem mit Wasser und verfährt wieder wie vorher, bis man die der Menge der angewandten Materialien angemessene Menge flüssiger Säure gewonnen. Die Flasche aus Gutta-Percha wird durch die wässerige Fluorwasserstoffsäure nicht merklich angegriffen. Man hat jedoch darauf zu sehen, nicht mit entblössten wunden Händen zu operiren, weil sonst die Dämpfe und eben so die saure Flüssigkeit in den davon berührten Wunden lang andauernde Schmerzen hervorrufen.

Fig. 47.



Bereitung der Fluoralkalimetalle. In ähnlicher Weise lassen sich die alkalischen Fluormetalle (Fluorkalium, Fluornatrium, Fluorammonium) bereiten, von denen in neuerer Zeit in der Photographie Anwendung gemacht wird. Man hat nur nöthig, anstatt Wasser, eine concentrirte Lösung des betreffenden Alkali's in die Platinschaale zu giessen. Zur Gewinnung von Fluorammonium

wendet man jedoch grob gepulvertes kohlensaures Ammoniumoxyd an.

Die Fluorwasserstoffsäure ist besonders durch ihr Verhalten zur Kieselsäure (SiO^3), gleichviel freie oder gebundene, ausgezeichnet, welche dadurch unter Bildung von Wasser in Fluorkieselsäure verwandelt wird, nämlich: ($SiO^3 + 3HFl = 3HO + SiFl^3$. Man benutzt die Flusssäure daher:

Anwendung der Fluorwasserstoffsäure.

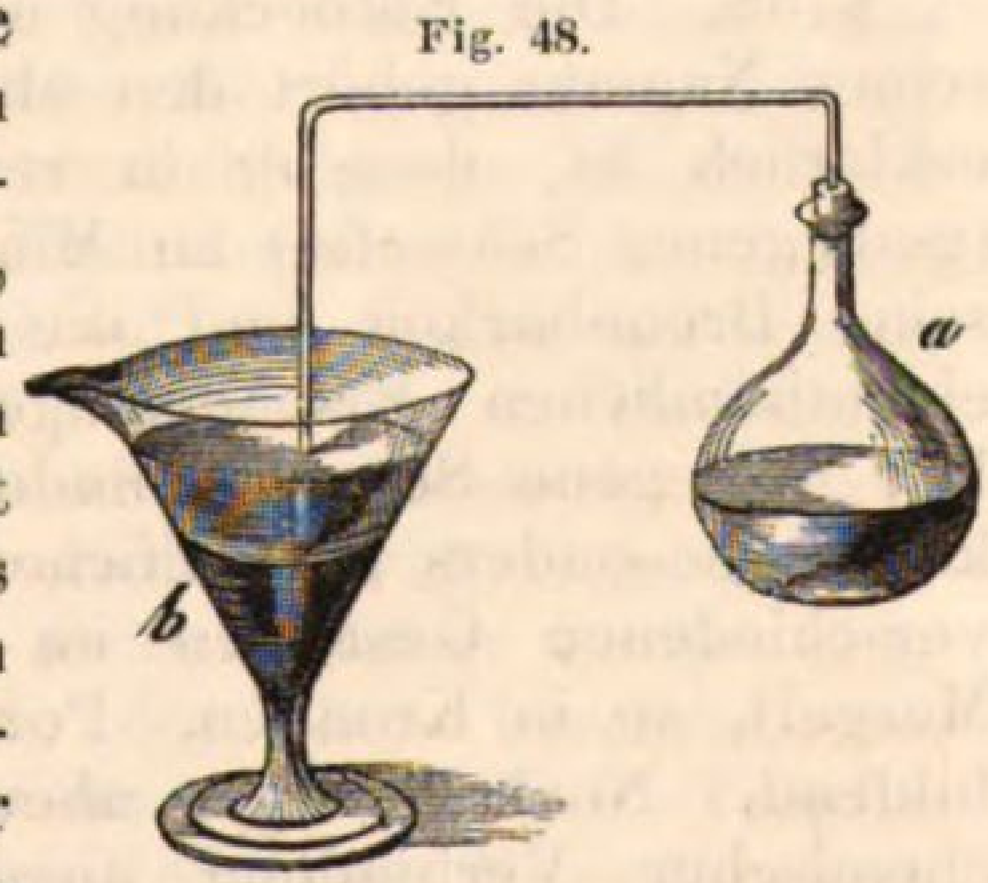
a) technisch: um Glas zu ätzen, namentlich um auf Thermometer oder andere graduirte Glasröhren die Theilung aufzutragen. Gewöhnlich wendet man die gasförmige Säure an. Man übergiesst zu diesem Behufe in einem rinnenförmigen Bleikasten, welcher auf zwei auf die hohe Kante gestellten Ziegelsteinen ruht, feingepulverten Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt den Inhalt, indem man mit einer brennenden Weingeistlampe darunter hin- und herfährt. Den zu ätzenden Gegenstand, welcher mit Kupferstecherfirniss oder auch nur mit Wachs überzogen und an den zu ätzenden Stellen mit dem Stichel davon befreit ist, setzt man der Einwirkung der sauren Dämpfe aus.

b) analytisch, und zwar: 1) um durch ihre Entstehung die Gegenwart eines Fluormetalls in einer Verbindung zu ermitteln — man übergiesst zu diesem Zweck eine kleine Menge von dem zu prüfenden Körper in einem Platintiegel mit conc. Schwefelsäure, legt auf den Tiegel eine Glasplatte, die mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt ist, worin man Schriftzüge gemacht hat, und erwärmt dann den Tiegel mittelst einer Spirituslampe sehr gelinde. Darauf lässt man den Tiegel erkalten und wischt nach Erwärmung der Platte das Wachs von derselben ab. An der Stelle, wo die Schriftzüge in das Wachs gemacht waren, bemerkt man nun eine Aetzung des Glases und zwar besonders deutlich beim Anhauchen desselben; 2) um kieselsaure Verbindungen behufs ihrer quantitativen Zerlegung aufzuschliessen, indem man zu dem Ende den höchst fein zerriebenen Körper in einer Platinschaale mit etwas conc. Schwefelsäure anrührt und darauf in dem (S. 92) beschriebenen Apparate der Einwirkung von Flusssäuredämpfen aussetzt. Die Flusssäuredämpfe werden von dem Inhalt der Platinschaale absorbirt und wirken nun auf die kieselsaure Verbindung zerlegend und auflösend ein. Die Kieselsäure wird in Fluorkiesel verwandelt, welcher durch die Fugen des Apparates entweicht.

Bereitung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird gewonnen, indem man ein Gemenge aus gepulvertem Flussspath und Quarz in einem geräumigen Glaskolben mit der 6- bis 8fachen Menge concentr. Schwefelsäure übergiesst, das Ganze wohl unter einander bewegt und nun über der Weingeistlampe erwärmt, nachdem man den Kolben (Fig. 48) mit einem wohl ausgetrockneten 2schenkeligen Rohr verbunden, dessen äusserer Schenkel bis auf den Boden des als Recipienten dienenden Glases *b* reicht, worin sich zunächst 1 Zoll hoch Quecksilber, um das Verstopfen des Rohres durch darin sich ausscheidendes Kieselsäurehydrat zu verhindern, und darüber Wasser befindet. In Folge der zwi-

Fig. 48.



Fluorkieselwasserstoffsäure.

schen dem Flussspath, dem Quarz und der Schwefelsäure eintretenden Reaction ($3CaFl + SiO^3 + 3HOSO^3 = 3(CaOSO^3HO) + SiFl^3$) entsteht schwefelsaurer Kalk, welcher in dem Kolben zurückbleibt, und Fluorkieselsäure, welche gasförmig entweicht und durch das Quecksilber hindurch in das darüber befindliche Wasser gelangt. Hier geht abermals eine Reaction vor sich und zwar zwischen je drei Aequivalenten Wasser und Fluorkiesel, indem von diesem letzteren $^1/_3$ in Kieselsäure, welche gallertartig sich absondert, und in Fluorwasserstoff zerfällt, welcher mit den übrigen $^2/_3$ des Fluorkiesels zu Fluorkieselfluorwasserstoffsäure sich verbindet, nämlich: ($3SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HFl2SiFl^3$), in dem übrigen Wasser gelöst bleibt und mittelst eines leinenen Tuches von der Kieselerde getrennt werden kann.

Wenn man sich in Besitz des S. 92 beschriebenen Bleiapparates befindet, so ist es vortheilhaft, dieses Kieselsäurehydrat nicht zu trennen, sondern ebenfalls in Kieselfluorwasserstoffsäure zu verwandeln, indem man die trübe Flüssigkeit in einer Platinschaale in dem genannten Apparate portionenweise der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäuredämpfen aussetzt. Diese letzteren werden von der Flüssigkeit absorbirt und lösen die abgeschiedene Kieselsäure zu Kieselfluorwasserstoffsäure auf.

Anwendung der Fluorkieselwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt die meisten Sauerstoffsalze, deren Säure sie freimacht und mit deren Basen sie sich zu einem fluorkieselsauren Salze umsetzt. Z. B. $3KOClO^5 + 3HFl2SiFl^3 = 3KFl2SiFl^3 + 3HO + 3ClO^5$. Das Kalium- und Natriumsalz sind unlöslich, daher die Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure zur Trennung gewisser Säuren, z. B. Chlorsäure, aus ihren Verbindungen mit Kali und Natron. — Das Barytumsalz ist ebenfalls unlöslich, nicht aber das Strontium- und Calciumsalz, daher die chemisch-analytische Anwendung zur Unterscheidung der Barytsalze von den Strontian- und Kalksalzen.

3. Schwefel.

$S = 16$.

(*Sulfur.*)

Vorkommen des Schwefels.

§ 58. Die Entdeckung des **Schwefels** und der Ursprung seines Namens gehört den ältesten Zeiten an, was schon daraus erklärlich ist, dass er in reiner sinnlich wahrnehmbarer Form (gediegener Schwefel) im Mineralreiche sehr verbreitet und durch seine Brennbarkeit und die dessen Verbrennung begleitenden eigenthümlichen Erscheinungen ausgezeichnet charakterisirt ist. Der gediegene Schwefel findet sich vor als Auswürfling von Vulkanen, besonders im südlichen Italien und in Sicilien, ferner in verschiedenen Gesteinen im Flötzgebirge (in Kalkstein, Gyps, Mergel), so in Kroatien, Polen — Körner, Knollen und Nester bildend. Noch häufiger aber wird der Schwefel im Zustande chemischer Verbindung angetroffen, so mit Metallen (Kiese,

Glanze, Blenden), mit Sauerstoff als Schwefelsäure im Zustande von schwefelsauren Salzen, theils zu Gebirgen abgelagert (Gyps, Schwerspath), theils in Wasser gelöst (Bittersalz-, Glaubersalzquellen), endlich in Pflanzen und Thieren als Bestandtheil gewisser organischer Verbindungen, so der Proteïn-, Leim- und Hornsubstanzen, der Galle, gewisser ätherischer Oele (Knoblauchöl, Senföl u. a.).

Den freien Schwefel erkennt man leicht an seinem Verhalten beim Erhitzen an der Luft auf einem Porcellanscherben: er schmilzt, entzündet sich, brennt mit blauer Flamme und stösst dabei einen unangenehmen, stechenden und reizenden Geruch (schwefelige Säure) aus. Aehnlich verhalten sich auch einige Schwefelmetalle, z. B. Schwefelquecksilber (Zinnober); andere geben zwar keine blaue Flamme, wohl aber schwefelige Säure, welche besonders dann leicht erkenntlich ist, wenn man d e Probe in einer etwa 1—2 Linie weiten, an beiden Enden offenen und etwas schräg gehaltenen Glasröhre erhitzt — die schwefelige Säure entweicht nach oben und kann sowohl durch den Geruch, als auch durch einen Streifen feuchten Fernambukpapieres oder iodsäurehaltigen gestärkten Papieres, welche man in die obere Mündung der Röhre hält, erkannt werden. Das Fernambukpapier wird durch die schwefelige Säure gebleicht, das iodsäurehaltige gestärkte Papier wird gebläut. Gewisse Schwefelmetalle, z. B. Schwefelzink, Schwefelantimon, entwickeln beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure und gelindem Erwärmen Schwefelwasserstoffgas, welches leicht durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Endlich können alle Schwefelmetalle überhaupt als solche dadurch erkannt werden, dass man sie mit einem Gemenge aus trockenem kohlensauren und salpetersauren Natron mengt und glüht, wodurch schwefelsaures Natron entsteht. Man kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, versetzt mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction und prüft nun die Mischung mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt — wenn Schwefel vorhanden gewesen war, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. — In den schwefelsauren Salzen kann der Schwefel auf die Art erkannt werden, dass man eine kleine Probe von dem fraglichen Körper und gleichviel kohlensaures Natron mit etwas Gummischleim zu einer Pille formt, diese auf dem Oehre des Platindrahtes in der innern Flamme des Löthrohres glüht und darauf mit einem auf einem blanken Silberblech befindlichen Wassertropfen in Berührung bringt — war die Probe ein schwefelsaures Salz, so ist Schwefelnatrium entstanden und das Silberblech färbt sich an der Berührungsstelle durch Bildung von Schwefelsilber braun oder dunkelgelb; oder man bringt die in der eben beschriebenen Weise behandelte Probe in einem Glase mit einigen Tropfen Wasser zusammen und fügt dann ein Körnchen Nitro-Natrium-

Erkennung des Schwefels in Schwefelmetallen,

in den schwefelsauren Salzen.

Eisencyanid hinzu — war Schwefelnatrium entstanden, so färbt sich die Mischung violett. Ist das fragliche Salz in Wasser löslich, wenn auch noch so wenig, so kann die Schwefelsäure darin auch auf die Art wahrgenommen werden, dass man zu der Lösung etwas aufgelösten salpetersauren Baryt und darauf, wenn hierdurch eine Trübung entstanden, etwas verdünnte Salpetersäure zufügt. Bleibt die Trübung (schwefelsaurer Baryt), so ist Schwefelsäure vorhanden. Ist aber unmittelbar beim Zusatze des Reagens keine Trübung eingetreten, oder ist diese beim Zusatz von verdünnter Salpetersäure wieder verschwunden, so kann von Schwefelsäure nicht die Rede sein.

Erkennung des Schwefels in organischen Verbindungen.

In organischen Substanzen ermittelt man den Schwefel ebenfalls am sichersten, wenn man diese der Einwirkung solcher Agentien unterwirft, die den Schwefel, wenn er vorhanden, zu Schwefelsäure oxydiren. Dies geschieht sehr leicht durch Schmelzen einer kleinen Probe von dem organischen Körper mit etwa dem Zwanzigfachen einer Mischung aus gleichen Theilen kohlensauren und salpetersauren Natron's in einem kleinem Tiegel. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht und hierauf mit aufgelöstem salpetersauren Baryt geprüft. Wenn die fragliche Substanz flüchtig ist (z. B. ätherisches Oel), so muss die Oxydation auf die Weise ausgeführt werden, dass man die Substanz in sehr kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure einträgt, darauf die Mischung mit Wasser verdünnt, mit einem Uebermaass von reinem kohlensauren Natron versetzt, abdunsten lässt, den Rückstand glüht und darauf, wie im Vorhergehenden angegeben, verfährt.

Quantitative Bestimmung des Schwefels.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels geschieht in der Form von schwefelsaurem Baryt, dessen Zusammensetzung = $BaOSO^3 = 116,5$, folglich $\frac{116,5}{16} = 7,281$, d. h. jedwede Menge schwefelsauren Baryts giebt durch Division mit 7,281 die entsprechende Menge Schwefel.

Gewinnung des Schwefels.

Man gewinnt den Schwefel durch Ausschmelzen oder Destilliren des mit erdigen Theilen gemengten vulkanischen Schwefels aus irdenen Krügen (Rohschwefel), ebenso auch, obwohl selten, durch Abtreiben aus Schwefelkies (FeS^2, welches in der Hitze in S und eine schwefelärmere Verbindung, $5FeS + Fe^2S^3$ zerfällt) aus konischen irdenen Röhren und Auffangen des abfliessenden Schwefels in Wasser (Tropfschwefel). Beide werden durch Umdestilliren gereinigt und in Stangenform (Stangenschwefel, *Sulfur in baculis*), theils auch als feines Pulver (Schwefelblumen, *Flores sulfuris*, sublimirter Schwefel, *Sulfur sublimatum*) in den Handel gebracht.

§ 59. Der natürliche und der sublimirte Schwefel hat eine eigenthümliche gelbe Farbe, ist geruch- und geschmacklos, bei

gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar und zwar je nach den verschiedenen äusseren Verhältnissen, unter denen die Krystallisation vor sich geht, in zu verschiedenen Krystallsystemen gehörenden Formen. Die Krystalle sind nämlich: spitze rhombische Octaëder (der natürliche Schwefel), schiefe rhombische Säulen (die sich beim Erkalten geschmolzenen Schwefels bildenden Krystalle), oder prismatische Krystalle, welche entstehen, wenn in bis zum Kochen erhitztem flüssigen Schwefel eine geringe Spur irgend einer Fettsubstanz aufgelöst und die Flüssigkeit dann langsam erkalten gelassen wird. Eigenschaften des Schwefels.

Der Schwefel schmilzt bei 111^{0} zu einer schwefelgelben Flüssigkeit, wird zwischen 160 und 200^{0} braun und dickflüssig, darüber hinaus wieder dünnflüssig und liefert nun in kaltes Wasser gegossen unkrystallinischen (amorphen) zähen, braunen Schwefel, welcher zum grössten Theil aus einer eigenthümlichen Modification des Schwefels besteht und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des gelben Schwefels fast ganz unlöslich ist. Sie findet sich auch in geringer Menge in den Schwefelblumen vor, daher auch diese nicht vollständig vom Schwefelkohlenstoff gelöst werden. Der schwefelgelbe Schwefel ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Weingeist, etwas löslicher in ätherischen und fetten Oelen, sehr löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, krystallisirt aus diesen Lösungen in der Form, welche die natürlichen Krystalle darbieten (2gliedrig). Von kochendem Leinöl (nahe bei + 300^{0}) wird er in reichlicher Menge als brauner, zäher Schwefel dauernd aufgenommen (Schwefelbalsam). — Bei 400^{0} kommt der Schwefel in's Sieden und verwandelt sich in einen braunen Dampf. Bei Luftzutritt fängt er über 250^{0} Feuer und verbrennt zu schwefeliger Säure. — Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, bis sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, stösst diese dann durch, giesst durch die entstandene Oeffnung den im Innern noch vorhandenen flüssigen Theil ab und zerschlägt dann das Gefäss, so zeigt sich das Innere der erstarrten Masse mit losen Schwefelkrystallen angefüllt, welche durchsichtige schiefe rhombische Säulen (2- und 1gliedrig) sind und nach einiger Zeit undurchsichtig werden, indem sie in ein Aggregat von kleinen Krystallen von der Form des natürlichen Schwefels sich umwandeln.

Der Schwefel ist ein Säure- und Basenerzeuger, 16 Gewichtstheile Schwefel sind in dieser Beziehung 8 Gewichtsth. Sauerstoff gleichwerthig, daher der Werth von S, dem Zeichen desselben, = 16. Die durch Schwefel erzeugten Säuren werden Sulfosäuren oder auch Sulfide, *Sulfida*, genannt, so die Sulfosäure des Wasserstoffes, Wasserstoffsulfid, *Sulfidum hydricum*, des Kohlenstoffes, Kohlenstoffsulfid, *Sulfidum carbonicum*, die Sulfosäuren des Antimons, das antimonige Sulfid, *Sulfidum stibiosum*, und das Antimonsulfid, *Sulfidum stibicum*. Die aus der Verbindung Chemisches Verhalten des Schwefels.

Chemisches Verhalten des Schwefels.

des Schwefels mit basischen Metallen hervorgehenden Sulfobasen heissen Sulfüre oder Sulfurete, *Sulfureta*, so Kaliumsulfür, *Sulfuretum kalicum*. Gleichwie manche Radicale mit Sauerstoff mehrere Verbindungen eingehen und so verschiedene Oxydationsstufen darbieten, so auch der Schwefel, welcher z. B. mit Kalium in nicht weniger als fünf Verhältnissen sich verbindet und so Einfach-, Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium erzeugend, von denen jedoch nur das Einfach-Schwefelkalium (*Sulfuretum kalicum*) gegen Sulfosäuren als Base sich verhält. Aus der Vereinigung der sauren Sulfide mit den basischen Sulfureten gehen die Schwefelsalze, *Sulfosalia*, hervor. Solche Salze sind z. B. der sogenannte *Liquor Ammonii hydrosulfurati*, eine Verbindung von Wasserstoffsulfid mit Ammoniumsulfür, wasserstoffschwefeliges oder schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium, *Sulfhydras ammonicus*, ferner das sogenannte Schlippe'sche Salz oder Goldschwefelsalz, eine Verbindung aus Antimonsulfid mit Natriumsulfuret, antimonschwefeliges oder schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, *Sulfostibias natricus*.

Dem Sauerstoff gegenüber verhält sich der Schwefel als Säureradical, und geht mit ersterem zahlreiche Verbindungen ein, wovon man zwei Reihen unterscheidet und mit den Namen Monothionsäuren und Polythionsäuren bezeichnet. Die Glieder der ersteren Reihe enthalten in 1 Aequivalent nur 1 Aequiv. Schwefel (schwefelige Säure SO^2 und Schwefelsäure SO^3); die Glieder der zweiten Reihe enthalten deren mehrere, so die dithionige oder unterschwefelige Säure, $S_{}O^2$, die Dithionsäure oder Unterschwefelsäure, S^2O^5, die Trithionsäure, S^3O^5, die Tetrathionsäure, S^4O^5, und die Pentathionsäure, S^5O^5. Die wichtigste von diesen Verbindungen ist aber die Schwefelsäure, welche auch gewöhnlich als Material zur Darstellung der übrigen dient.

Gereinigter Schwefel.

§ 60. Pharmaceutische Schwefelpräparate sind folgende: *a*) Gereinigter Schwefel (*Sulfur depuratum v. lotum*). Der pulverförmige sublimirte Schwefel des Handels, die sogenannten Schwefelblumen (*Flores Sulfuris*), reagirt in Folge anhängender Schwefelsäure sauer, kann wohl auch zuweilen durch Schwefelarsen verunreinigt sein, und soll daher behufs der medicinischen Anwendung einer vorgängigen Reinigung unterworfen werden, welche darin besteht, dass man ihn zu wiederholten Malen mit reinem Wasser, welchem etwas Salmiakgeist (um möglicherweise vorhandene Spuren von Schwefelarsen hinwegzunehmen) zugesetzt worden, auswäscht. Das in einem leinenen Tuche gesammelte nasse Pulver wird ausgepresst, in Spahnsieben über Fliesspapier ausgebreitet, getrocknet und nach dem Trocknen durch ein Sieb geschlagen. Das so gewonnene Präparat stellt nun ein feines, trocknes, gelbes Pulver dar, welches auch bei längerem Aufbewahren trocken bleibt, mit Wasser angerührt,

auf blaues Lackmuspapier gestrichen, dieses nicht röthet, auch mit verdünntem Salmiakgeist digerirt, an diesen nichts abgiebt.

b) Gefällter Schwefel (*Sulfur praecipitatum*). Sublimirter Schwefel wird mit alkalischen Flüssigkeiten (Kali- oder Natronlauge, dünne Kalkmilch) in einem eisernen Kessel gekocht, wodurch, wenn Schwefel in Uebermaass genommen wurde, unterschwefeligsaures Salz und fünffach-geschwefeltes Alkalimetall entstehen, und zu der hierbei gewonnenen orange-gelben, durch Filtration geklärten Flüssigkeit unter fortdauerndem Umrühren verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch sehr wenig gefärbt erscheint. Unter Bildung von Chlormetall, wasserstoffschwefeligem Schwefelmetall und Entwickelung von wenig Schwefelwasserstoffgas fällt hierbei der grösste Theil des in die Flüssigkeit übergegangenen Schwefels in Gestalt eines weissen Pulvers nieder. Dieses wird auf einem leinenen Tuche gesammelt, darauf zuerst mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, dann mit reinem Wasser vollständig ausgesüsst, endlich gepresst, getrocknet und nach dem Trocknen durch ein Sieb geschlagen. Schwefelmilch.

Die Preussische Pharmakopöe schreibt für die Bereitung des gefällten Schwefels zum Auflösen des sublimirten Schwefels Aetzkalk vor. Der Vorgang bei der Aufeinanderwirkung von Aetzkalk und Schwefel auf nassem Wege lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen: Bereitung und Aetiologie des Vorgangs.

$$3CaO + 12S + Aq. = CaOS^2O^2 + 2CaS^5 + Aq.,$$

d. h. $\frac{1}{3}$ des Kalkes (Calciumoxyds) wird zu unterschwefligsaurem Kalk, $\frac{2}{3}$ dagegen in Fünffach-Schwefelcalcium verwandelt. 3 Aequiv. Kalk sind = 84 Gewichtstheilen, 12 Aequiv. Schwefel = 192 Gewichtstheilen, welche Zahlen sehr nahe dem Verhältnisse von 3 : 7 entsprechen. Die Pharmakopöe schreibt das Verhältniss von 3 : 6 vor, und dieses ist insofern richtig, als der gewöhnliche Kalk, wenn zur Bereitung desselben nicht weisser Marmor angewandt worden, niemals reines Calciumoxyd ist, sondern stets mehr oder weniger fremde thonige Einmengungen enthält.

Die gewonnene Flüssigkeit, worin die durch Schwefeleisen (vom Eisengehalt des Kalks herrührend) grünlich-schwarz gefärbten fremden Einmengungen des Kalks nebst schweflig-saurem Kalk, welcher durch Zersetzung von unterschwefeligsaurem Kalk während des Kochens entstanden ist, suspendirt sind, werden behutsam in nachträglich wohl zu verschliessende Flaschen gefüllt, durch einige Tage ruhig hingestellt, darauf die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze mittelst eines Hebers (vgl. § 255, Fig. 94) abgelassen, die Flaschen von Neuem mit Wasser gefüllt, abermals absetzen gelassen und das Klare endlich ebenfalls abgezogen. Die Flüssigkeiten werden, wenn nöthig, filtrirt, in einem

Schwefelmilch.

grossen Topfe oder einem Fasse vereinigt und nun dazu unter fortdauerndem Umrühren die verdünnte Säure bis zu dem oben angegebenen Punkte zugefügt. Der Vorgang hierbei ist nun folgender:

$$2CaS^5 + HCl = CaCl + CaS, HS + 8S.$$

Das Auftreten von freiem Schwefelwasserstoff, welcher in diesem Schema nicht aufgenommen, rührt daher, dass eine vollständige Zersetzung eines Theils des Schwefelcalciums durch Berührung mit einem Uebermaasse von Salzsäure nicht wohl ganz vermieden werden kann. Die nicht vollständige Zersetzung allen Schwefelcalciums, welche sich eben durch die noch gelbliche Farbe der Flüssigkeit zu erkennen giebt, hat zum Zwecke, die Fällung des etwa im Schwefel vorhanden gewesenen Schwefelarsens zu verhindern. Die theoretische Ausbeute an Schwefel, welche, wie aus dem obigen Schema hervorgeht, $^2/_3$ des angewandten Schwefels betragen würde, kann aber aus dem eben angeführten Grunde und weil doch ein kleiner Theil von der Auflösung in dem Bodensatze noch zurückbleibt, nicht erreicht werden; der Verlust ist aber nicht erheblich. Das Auswaschen des Niederschlages mit salzsäurehaltigem Wasser geschieht, um kleine Spuren demselben beigemengten Schwefeleisens und kohlensauren Kalks zu entfernen.

Der gefällte Schwefel ist ein sehr feines blass-gelblichweisses Pulver, daher der frühere Name Schwefelmilch, *Lac Sulfuris,* geschmack- und geruchlos, darf an Wasser, verdünnte Salzsäure und verdünnten Salmiakgeist nichts abgeben und beim Erhitzen einer Probe in einer kleinen Porcellanschaale über der Weingeistlampe in freier Luft keinen Rückstand hinterlassen. — Von den gewaschenen Schwefelblumen unterscheidet sich der gefällte Schwefel nur durch grössere Zertheilung und dadurch bedingte leichtere Resorbirbarkeit innerhalb des Organismus durch Vermittelung der in den Flüssigkeiten der inneren Wege enthaltenen Salze mit alkalischer Reaction.

Schwefelbalsam.

c) Schwefelbalsam, *Balsamum Sulfuris s. Oleum Lini sulfuratum.* Man erhitzt in einem eisernen Topf, welcher von den darin zu behandelnden Substanzen nur bis zum vierten Theil angefüllt wird, 12 Theile Leinöl über freiem Feuer bis nahe zum Sieden mit der Vorsicht, dass die Oeldämpfe nicht Feuer fangen, entfernt dann den Topf vom Feuer, setzt ihn auf einen zu diesem Zweck bereitstehenden heissen Ziegelstein und trägt nun in kleinen Portionen 1 Theil vorher längere Zeit warmgehaltenen gewaschenen Schwefel ein unter Umrühren mit einem eisernen Spatel. Die Auflösung geht schnell und unter Wärmeentwickelung vor sich, weil die specifische Wärme des braunen Schwefels geringer ist, als die des gelben. Man lässt erkalten und giesst dann die syrupdicke dunkelbraune Flüssigkeit in das dazu be-

stimmte Gefäss aus. Die Vorerwärmung des Schwefels hat zum Zwecke, alle hygroskopische Feuchtigkeit aus dem Schwefel zu entfernen, gegenfalls leicht ein starkes Aufschäumen und Ueberfliessen des Gemisches eintreten könnte, daher auch die nothwendige Vorsicht, den Topf vor dem Eintragen des Schwefels aus dem Bereiche des Feuers zu bringen, um dadurch jeder Entzündung zuvorzukommen, im Falle ein solches Uebersteigen doch stattfände.

Schwefelsäure.

$SO^3 = 40$.

Acidum sulfuricum.

§ 61. Die Schwefelsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Schwefels, worin auf ein Aequiv. Schwefel, = 16, 3 Aequiv. Sauerstoff, = 24, enthalten sind. Sie kommt fertig gebildet im Mineralreiche vor, jedoch nur in Verbindung mit Basen, und zwar meistens solchen, von denen sie unzersetzt nicht getrennt werden kann. Es muss daher die freie Schwefelsäure, welche das wichtigste Hilfsmittel der angewandten Chemie und nächst dem Eisen auch der Technik und Industrie ist, künstlich dargestellt werden. Man befolgt hierbei zwei Wege, welche gewöhnlich als der deutsche und englische Schwefelsäurebereitungsprocess bezeichnet werden. Das Material zu dem ersteren ist Eisenvitriol, zu letzterem Schwefel.

Vorkommen der Schwefelsäure.

1. Gewinnung der Schwefelsäure mittelst Vitriols: Schwefelkies, FeS^2, wird durch Erhitzen in fortgehenden Schwefel und ein zurückbleibendes salinisches Sulfuret von poröser Beschaffenheit verwandelt ($7FeS^2 = 5FeS, Fe^2S^3 + 6S$), welches in Folge dieser Porosität an der Luft Sauerstoff und Wasser aufnimmt und sich zu wasserhaltigem schwefelsauren Eisenoxydul oxydirt. Dieses wird durch Auslaugen ausgezogen und aus den Laugen der sogenannte grüne Vitriol bereitet. Letzteres, im reinen Zustande $FeOSO^37HO$, wird durch Erhitzen an der Luft unter Verlust des grössten Theils des Wassers und Aufnahme von Sauerstoff in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd mehr oder weniger vollständig übergeführt, nämlich:

Gewinnung der Schwefelsäure nach dem deutschen Verfahren.

$$2(FeOSO^37HO) + O - 13HO = Fe^2O^32SO^3HO.$$

Dieses wird dann durch Erhitzen in irdenen Retorten bei Rothglühhitze in Eisenoxyd und halbgewässerte Schwefelsäure, $HO2SO^3$, zerlegt. Das Eisenoxyd, welches auf diese Weise gewonnen ehemals *Caput Mortuum s. Colcothtar Vitrioli* genannt wurde, bleibt in den Retorten zurück, während die Schwefelsäure überdestillirt und in Vorlagen, worin behufs der leichteren Condensation etwas gewöhnliche oder sogenannte englische Schwefelsäure vorgeschlagen ist, aufgefangen wird. Diese Schwefelsäure führt nun im Handel die Namen Vitriolöl (*Oleum Vitrioli*), rauchende Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum fumans*); sie

ist ein Gemisch aus halbgewässerter Schwefelsäure ($HO\,2SO^3$) und variabelen Mengen einfach gewässerter Säure ($HO\,SO^3$).

Die halbgewässerte Schwefelsäure, $HO, 2SO^3$, ist eine wenig stabile Verbindung und lässt auch in dem vorerwähnten gemengten Zustande fortwährend Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure in den Raum entweichen, daher das Rauchen, und in noch grösserem Maasse beim Erhitzen, so dass es sehr leicht ist, sie durch eine fractionirte Destillation in mässiger Wärme in einfach gewässerte Säure, welche in der Retorte zurückbleibt, und in wasserleere Säure, welche überdestillirt und in der erkalteten Vorlage zu einer festen asbestähnlichen Masse sich verdichtet, zu zerlegen. Lässt man eine an wasserleerer Säure reiche rauchende Schwefelsäure bis 0° abkühlen, so krystallisirt halbgewässerte Schwefelsäure heraus, welche dann erst bei + 35° schmilzt.

Wasserleere Schwefelsäure.

Die wasserleere Schwefelsäure (SO^3) ist, wie oben erwähnt, eine feste asbestähnliche Masse, verdampft an der Luft und bildet dabei durch Condensation von Wasserdampf einen dicken, weissen, ätzenden Nebel von hydratischer Schwefelsäure. Die chemische Anziehung der wasserleeren Schwefelsäure zum Wasser ist so gross, dass beim Zusammenbringen beider Feuererscheinung und Explosion eintreten kann. Die wasserleere Schwefelsäure löst Schwefel mit blauer, Iod mit grüner Farbe auf.

Gewinnung der Schwefelsäure nach dem englischen Verfahren.

2. Gewinnung von Schwefelsäure mittelst Schwefel: Schwefel wird entzündet und die hieraus hervorgehende gasförmige schwefelige Säure (SO^2) in einen mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf, dessen Menge mindestens so viel beträgt, als erforderlich ist, um die entstehende Schwefelsäure in Säure von 50 % Wassergehalt zu verwandeln, angefüllten grossen Raum (Bleikammern, weil die diesen Raum einschliessenden Wandungen aus Bleiplatten construirt sind) gleichzeitig mit etwas Stickoxydgas (NO^2) geleitet. Unter solchen Verhältnissen verwandelt sich letzteres durch Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in Untersalpetersäure (NO^4), welche aber in Folge prädisponirender chemischer Anziehung zwischen NO^2 und SO^3 sogleich den aufgenommenen Sauerstoff an die schwefelige Säure abgebend diese in SO^3 überführt und selbst wieder zu NO^2 wird; es entsteht die Verbindung $NO^2 2SO^3 4HO$, die kaum gebildet durch das Uebermaass des vorhandenen Wassers sogleich in wasserreiche Schwefelsäure, welche sich auf dem Boden der Kammer condensirt, und in NO^2 zerfällt. Es beginnt nun die Wechselwirkung von Neuem und dauert fort so lange, als noch Schwefeligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf vorhanden sind oder stetig erneuert werden. Eine eigentliche Consumtion von Stickoxydgas findet nicht statt, doch ist in der Praxis ein Verlust daran durch den das atmosphärische Stickgas fortführenden Luftzug und ebenso

durch Verwandlung in Salpetersäure und Aufgelöstwerden dieser letzteren in der am Boden sich ansammelnden wasserreichen Schwefelsäure nicht ganz zu vermeiden, daher in der That auch für eine Erneuerung desselben gesorgt werden muss. Diesen unumgänglichen Verlust möglichst zu vermindern, ist das Ziel vielfacher Bemühungen gewesen, welche auch nicht erfolglos geblieben sind. Wenn nämlich früher die Verwandlung von 100 Pfund Schwefel in Schwefelsäure einen Aufwand von 8 Pfund Salpeter und darüber oder der entsprechenden Menge Salpetersäure erforderte, so reichen bei dem gegenwärtig vervollkommneten Apparate hierzu 4 bis 5 Pfund aus. — 100 Pfund Schwefel geben nahe 300 Pfd. Säure von 1,840 spec. Gewicht. In Tennant's Fabrik bei Glasgow werden jährlich 160,000 Centner Säure erzeugt in 20 Kammern, wovon jede bei 70′ Länge 38,000 Cub.-Fuss hält.

§ 62. Die Schwefelsäure der Bleikammern enthält zwischen 50 % und 60 % Wasser; durch einen Abdampfungsprocess in Bleipfannen und darauf folgende Einkochung in Destillirblasen aus Platin kann dieser Wassergehalt bis auf $18\frac{1}{2}$ % vermindert werden. Diese Säure ist dann einfach gewässerte Schwefelsäure oder Einfach-Schwefelsäurehydrat, $HOSO^3$, siedet bei 326° C. und besitzt ein spec. Gewicht = 1,848. Ein geringeres spec. Gewicht und niedrigerer Siedepunkt deuten auf einen grösseren Wassergehalt. Die Säure des Handels, welche den Namen englische oder auch concentrirte Schwefelsäure führt, hat selten ein höheres spec. Gewicht, als 1,835 — 1,840, enthält 24 % — 20 % Wasser und ausserdem noch mancherlei aus den rohen Bereitungsmaterialien und den Gefässen abstammende Einmengungen, so Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk, Arsen, Selen, Salpetersäure und kohlige Theile. Durch eine fractionirte Rectification aus gläsernen Retorten mit einem kleinen Zusatz von Chlorammonium wird sie gereinigt und heisst dann reine oder auch rectificirte concentrirte Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum concentratum purum s. rectificatum*). Die Retorten, woraus die Rectification vorgenommen wird, müssen, um gefahrbringendes Aufstossen zu vermeiden, weniger von unten als von den Seiten und von oben erhitzt werden. Der Zusatz von etwas Chlorammonium bedingt die Umwandlung der etwa vorhandenen arsenigen Säure in Chlorarsen, welches sogleich beim Beginnen der Destillation sich verflüchtigt, und die Umwandlung der Salpetersäure in Stickgas und Stickoxydulgas, deren stetige Entwickelung ebenfalls dem Aufstossen entgegenwirkt und auch das Sieden bei normaler Temperatur erhält. Nachdem ungefähr der 20ste Theil überdestillirt ist, wird die Vorlage durch eine andere trockene und erwärmte ersetzt und die Destillation nun so lange fortgesetzt, bis etwa nur noch $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{8}$ der eingelegten rohen Säure in der Retorte übrig ist.

Schwefelsäure der Bleikammern,

des Handels und

reine concentrirte Schwefelsäure.

Eigenschaften der rectificirten Schwefelsäure.

§ 63. Die rectificirte reine Säure ist eine farb- und geruchlose, nicht rauchende Flüssigkeit von 1,845 spec. Gew., enthält, wie schon oben erwähnt, in 100 Th. 81,6 Schwefelsäure und 18,4 Wasser, kommt bei 326° C. in's Kochen. In Berührung mit der Luft zieht sie mit grosser Begierde Wasser aus derselben an, nimmt dabei an Volum und absolutem Gewichte zu, an specifischem Gewichte aber ab. Ueberhaupt ist es sehr schwierig, die concentrirte Schwefelsäure so zu conserviren, dass dieselbe das oben bemerkte höchste specifische Gewicht dauernd bewahre, und es ist daher unbillig und ungerechtfertigt, wenn seitens mancher Pharmakopöen eine dahin gehende Forderung gestellt wird. Ohnedem kann die Schwefelsäure in concentrirtem Zustande niemals unmittelbar als Arzneimittel benutzt werden. Mit Wasser ist die concentrirte Schwefelsäure in jedem Verhältnisse mischbar; das Mischen muss aber mit grosser Vorsicht durch allmäliges Eintragen der Säure in das Wasser geschehen; es ist von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet (vergl. § 64). Eine Mischung aus 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. Wasser ist unter dem Namen *Acidum sulfuricum dilutum* (*Spiritus Vitrioli acidus*) officinell und besitzt ein spec. Gew. = 1,11—1,12.

Erkennung der conc. und der verdünnten Schwefelsäure.

Man erkennt die concentrirte Schwefelsäure am bedeutenden spec. Gewichte, an der starken Wärmeentwickelung beim Eingiessen in Wasser, dem Ausgeben von schwefeliger Säure beim Erhitzen mit Kupferspähnen, endlich an der Schwärzung, welche ein Stückchen Zucker darin verursacht. Diese letztere Probe kann auch in zweckmässig abgeänderten Verhältnissen dazu dienen, die mit vielem Wasser verdünnte Säure zu erkennen. Man bringt nämlich auf eine weisse Untertasse einige Tropfen von der zu prüfenden sauren Flüssigkeit, fügt einige Körnchen Zucker dazu und bedeckt mit der Untertasse ein Gefäss, worin Wasser im Sieden erhalten wird; die Flüssigkeit trocknet ein und allmälig kommt ein schwarzer Flecken zum Vorschein, wenn freie Schwefelsäure vorhanden war. Da diese Reaction nur mit freier, nicht aber mit an Basen gebundener Schwefelsäure eintritt, auch durch keine andere Säure hervorgebracht wird, so ist dieselbe ganz besonders geeignet, die Anwesenheit von freier Schwefelsäure in sauren Flüssigkeiten, welche schwefelsaure Salze enthalten können (wie z. B. im Essig), und wo daher Barytlösung nur zweideutige Resultate geben würde, zu erforschen. Die gute Beschaffenheit der Schwefelsäure wird ermittelt mittelst

Prüfung auf Reinheit.

a) Weingeistes: Man vermischt vorsichtig eine Unze von der Säure mit 3 Unzen höchst rectificirtem Weingeist. — Die Mischung muss vollkommen klar sein und darf auch nach längerer Zeit kein Sediment liefern, — gegenfalls enthält die Säure feuerbeständige Substanzen und war demnach nicht rectificirt. Ein weisses Sediment deutet auf schwefelsaures Blei- oder Eisenoxyd, ein rothes auf Selen. — Das Blei insbesondere wird an der

weissen Trübung erkannt, welche eintritt, wenn man zu einigen Tropfen Salzsäure in einem Kelchglase von der fraglichen concentrirten Schwefelsäure zufügt.

b) Schwefelwasserstoffs: Man verdünnt eine Unze von der Säure vorsichtig mit der doppelten Menge destillirten Wassers, vermischt dann mit einem gleichen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers und lässt die Mischung stehen — es darf keine gelbe Trübung und noch weniger eine Fällung sich einstellen, — gegenfalls ist die Säure arsenhaltig. — Eine anderweitige Prüfung auf Arsen ist folgende: man tröpfelt in ein Kelchglas etwa 10 Tropfen reines Wasser, darauf behutsam eben so viel von der zu prüfenden Säure und endlich etwa 20 Tropfen officinelle reine Salzsäure. Man bringt etwas von diesem Gemeng auf einen blanken Streifen Kupferblech und erwärmt gelinde, — bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein schwarzer Flecken. Prüfung auf Reinheit.

c) schwefelsauren Eisenoxyduls: man giesst in einen Probirkelch etwas von einer kalt gesättigten Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul und fügt darauf behutsam dem Volum nach eben so viel von der zu prüfenden Säure hinzu, indem man dieselbe an der Wandung langsam herunterfliessen lässt, — es darf an der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten berühren, keine rothe oder braune Färbung eintreten, gegenfalls ist Salpetersäure (vergl. § 201) vorhanden, wovon übrigens eine geringe Spur die arzneiliche Anwendbarkeit der Schwefelsäure nicht beeinträchtigt. — Eine ähnliche Reaction tritt übrigens auch ein, wenn die Schwefelsäure Spuren von seleniger Säure enthält. Die Reaction rührt in letzterem Falle von abgeschiedenem, fein zertheiltem Selen her, welches sich nach längerer Zeit zu Boden setzt.

§ 64. Die Schwefelsäure besitzt im höchsten Grade den Charakter der Sauerheit und die Fähigkeit, chemische Verbindungen mit anderen Körpern einzugehen, wenn sie mit solchen in Berührung gesetzt wird. Sind diese Körper von der Art, dass eine unmittelbare Vereinigung nicht stattfinden kann, so erleiden sie in den häufigsten Fällen eine Umwandlung, mithin eine Zerstörung, so dass ein neuer Körper entsteht, der dem Verbindungsbestreben der Schwefelsäure mehr oder weniger zu genügen vermag. Daher Chemisches Verhalten der Schwefelsäure

a) findet beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser in Folge vor sich gehender chemischer Vereinigung und daraus hervorgehender Verdichtung Wärmeentwickelung statt. Es bilden sich zunächst chemische Verbindungen von Schwefelsäure mit verschiedenen Wassermengen, deren specielle physikalische Eigenschaften (spec. Gew., Siedepunkt, Erstarrungspunkt) mit den berechneten nicht übereinstimmen. Mehr als drei Aequivalente Wasser nimmt die Schwefelsäure jedoch chemisch nicht auf, obwohl sie auch dann noch in hohem Grade hygroskopische zu Wasser,

Eigenschaften besitzt. Die dreifach gewässerte Schwefelsäure ($3HO, SO^3$) hat ein spec. Gew. = 1,632, siedet bei 174° und erstarrt erst unter — 35°. Die bedeutende Wärmeentwickelung beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser (49 Säure und 45 Wasser rufen das Freiwerden von 800 Wärmeeinheiten hervor) macht übrigens, wie schon erwähnt, grosse Vorsicht nöthig beim Verdünnen grösserer Mengen von Schwefelsäure. Es muss dieses durch allmäliges Eingiessen der Säure in das Wasser, aber nicht umgekehrt geschehen, und zwar unter stetem Umrühren. Diesem entgegengesetzt wird beim Vermischen von dreifach gewässerter Schwefelsäure mit Schnee oder Eis eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung veranlasst, in Folge des erfolgenden raschen Zerfliessens des Schnees oder Eises.

zu Metallen,

b) veranlasst die Schwefelsäure die Oxydation der meisten Metalle, entweder, wenn mit Wasser verdünnt, auf Kosten des Wassers (Eisen, Zink, Kadmium, Zinn), oder, wenn unverdünnt und erwärmt, auf Kosten ihrer selbst (Kupfer, Quecksilber, Silber), indem sie in letzterem Falle zur Hälfte zu schwefeliger Säure desoxydirt wird. Gold und Platina werden nicht angegriffen.

zu Salzen

c) zersetzt die Schwefelsäure die Salze anderer Säuren, der Base oder des sich auf Kosten des Wassers oxydirenden Radicals sich bemächtigend und die Säure oder das Oxygenoid abscheidend, welches mit dem Wasserstoff des zerlegten Wassers zu einer sogenannten Wasserstoffsäure sich vereinigt. Dies ist eine für die chemische Technik höchst wichtige Eigenschaft der Schwefelsäure.

und zu organischen Substanzen.

d) zerstört die concentrirte Schwefelsäure fast alle organischen Substanzen und zwar, bei Vermeidung von Wärme und einem zu grossen Uebermaass an Säure, meistentheils die Bildung von Wasser, womit ein Theil der Säure zu gewässerterer Säure sich verbindet und gleichzeitig von einer gepaarten Schwefelsäure (vgl. § 19), deren Paarling aus Schwefelsäure und dem, was von der organischen Substanz nach Austritt von Wasserbestandtheilen übrigbleibt, besteht, veranlassend, so mit dem Weingeist, der Holzsubstanz u. v. a. In manchen Fällen nimmt der Sauerstoff eines Theils der Schwefelsäure an der Wasserbildung Theil und der gebildete Paarling enthält auch den Rest dieser Schwefelsäure in seiner Zusammensetzung, so die Benzinschwefelsäure ($C^{12}H^5SO^2, SO^3$), durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzin ($C^{12}H^6$) entstehend.

Die Schwefelsäure als Gift.

e) darf die Schwefelsäure nur nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser als Arzneimittel gereicht werden, gegenfalls sie durch Zerstörung des organischen Gewebes giftig wirkt. In Fällen, wo eine derartige Vergiftung stattgefunden, ist die schnelle Anwendung von in Wasser zerrührter gebrannter Magnesia in Verbindung mit schleimigen oder öligen Substanzen das zweck-

mässigste Mittel, um die in den inneren Wegen noch vorhandene Säure unschädlich zu machen. Innerlich genossene verdünnte Schwefelsäure findet sich im Harn nicht als freie Säure wieder, sondern im Zustande von schwefelsauren Salzen.

f) verbindet sich die Schwefelsäure mit allen basischen Oxyden zu Salzen (Schwefelsäuresalze, *Sales sulfurici, Sulfates*), welche mit Ausnahme derjenigen, die Baryt, Strontian und Bleioxyd zur Basis haben, in Wasser mehr oder weniger leicht löslich sind. Am wenigsten löslich, sogar fast ganz unlöslich, ist der schwefelsaure Baryt, daher man sich auch eines löslichen Barytsalzes (gewöhnlich des salpetersauren Baryts) zur Erkennung schwefelsaurer Salze in Lösungen, nachdem diese zuerst mit freier Salpetersäure versetzt worden, bedient. In Wasser unlösliche Salze werden behufs der Prüfung auf Schwefelsäure mittelst einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Baryt vorher in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure gelöst. In Wasser und Säuren unlösliche schwefelsaure Salze werden am besten nach vorgängiger Verwandlung in alkalische Sulfurete mittelst eines blanken Silberbleches oder Nitroferrocyannatriums erkannt (vergl. S. 95). Die normalen Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien sind vollkommen neutral, und es verhält sich in ihnen der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base = 3 : 1; man sagt daher, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure sei = $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehaltes, und bezeichnet alle Schwefelsäuresalze, in welchen dieses Verhältniss obwaltet, als normale Schwefelsäuresalze, wiewohl dieselben nicht immer neutral reagiren, z. B. der Alaun. Schwefelsäuresalze.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure geschieht in der Form von schwefelsaurem Baryt, dessen Zusammensetzung $= BaOSO^3 = 116{,}5$, folglich $\frac{116{,}5}{40} = 2{,}91$, d. h. jedwede Menge gewonnenen schwefelsauren Baryts giebt durch Division mit 2,91 die entsprechende Menge wasserleerer Schwefelsäure.

Schwefelige Säure.

$SO^2 = 32.$

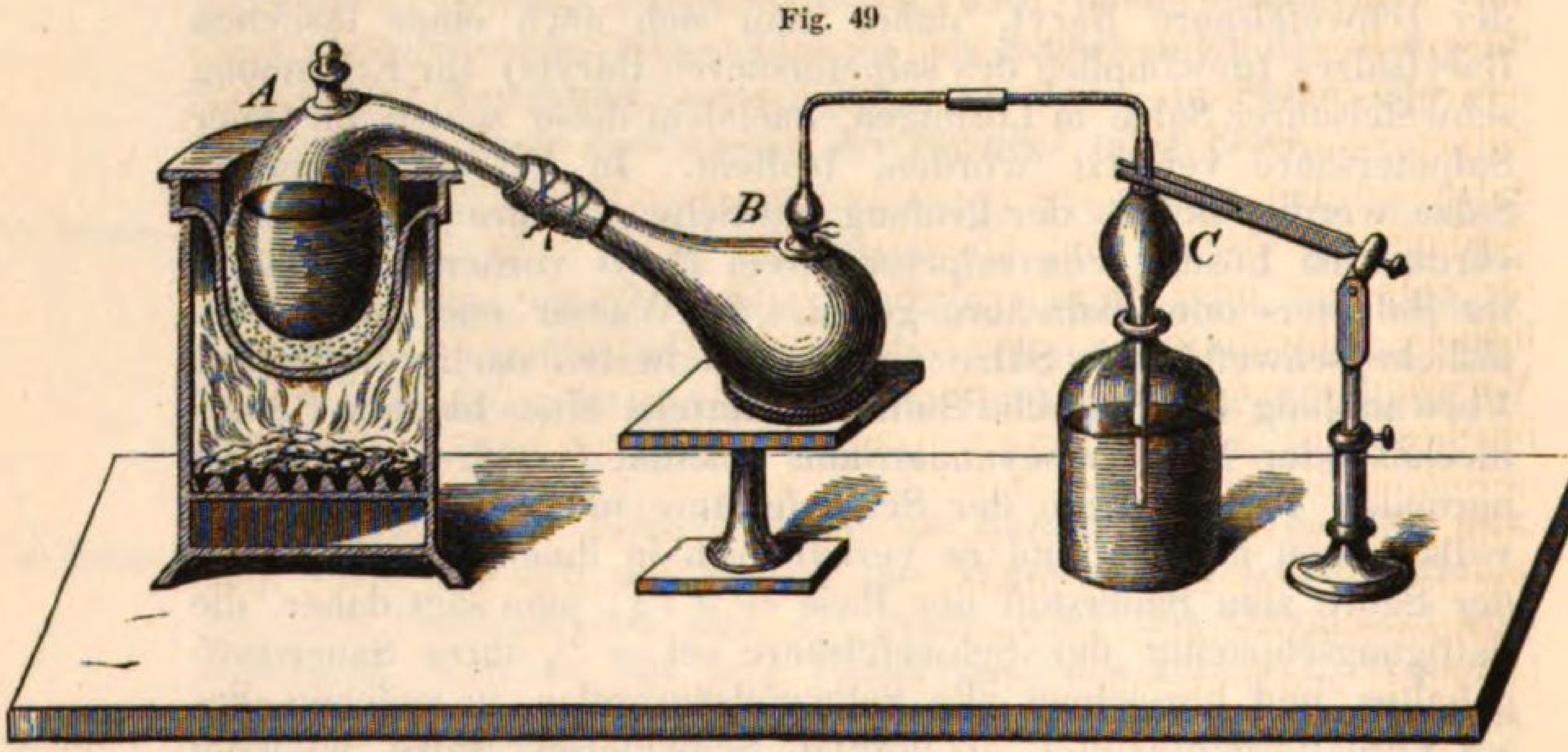
§ 65. Die schwefelige Säure (*Acidum sulfurosum*) ist das unmittelbare Product von der Verbrennung des Schwefels in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft. Sie entsteht aber auch sehr leicht aus der Schwefelsäure, wenn dieser letzteren $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffes entzogen wird, so z. B. durch Erwärmen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber, Silber, unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Metalloxyd: ($Me + 2HOSO^3 = MeOSO^3 + SO^2 + 2HO$), ferner beim Erwärmen von conc. Schwefelsäure mit Kohle unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas. Diese letztere Erzeugungsweise von Bildung der schwefeligen Säure.

schwefeliger Säure ist die wohlfeilste und bequemste, wenn es sich um die Bereitung schwefeligsaurer Salze handelt.

Bereitung schwefeligsaurer Salze.

Man füllt zu diesem Behufe eine Retorte *A* zur Hälfte mit grobem Kohlenpulver, fügt so viel englische Schwefelsäure hinzu, dass sie mit der Kohle einen Brei bildet, und verbindet dann die Retorte mittelst eines dicken Kittes aus Mehl, Leinmehl und Wasser und eines darüber gebundenen, mit demselben Kitte überstrichenen Leinwandstreifens luftdicht mit einer tubulirten Vorlage *B*, in deren Tubus das Gasabführungsrohr befestigt ist (Fig. 49).

Fig. 49



Die Retorte wird in einer Sandkapelle ziemlich hoch mit Sand umgeben und erhitzt. In der Vorlage sammelt sich wasserreiche Schwefelsäure, während die Gase durch das Gasabführungsrohr entweichen und beliebig in Wasser oder Lösungen von kohlensauren Alkalien geleitet werden können. Das Kohlensäure- und Kohlenoxydgas entweichen in den Raum, das Schwefeligsäuregas wird absorbirt. Um beim Nachlassen des Feuers vor dem Zurücksteigen der Flüssigkeit gesichert zu sein, ist es sehr zweckmässig, den äusseren Schenkel des Gasableitungsrohres nicht unmittelbar selbst in die absorbirende Flüssigkeit zu senken, sondern mit einem bauchförmig erweiterten Weinheber *C* zu verbinden und den unteren Stiel dieses letzteren nur einige Zoll in die absorbirende Flüssigkeit tauchen zu lassen, zur Aufnahme dieser letzteren aber eine mehr weite, als hohe Flasche zu nehmen. Bei Anwendung solcher Vorrichtung kann, wie leicht einzusehen, ein Aufsteigen der Flüssigkeit in die Vorlage nicht eintreten.

Eigenschaften der schwefeligen Säure.

Die schwefelige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber schon durch eine Kälte von — 10°, welche leicht mittelst gestossenen Eises und Kochsalzes erreicht wird, zu einer Flüssigkeit verdichtbar. Wasser absorbirt bei + 15° sein 37faches Volum an Schwefeligsäuregas; die Auflösung stellt die gewöhnliche wässerige schwefelige Säure dar, welche in höchstem Grade

den erstickenden Geruch und unangenehmen stechenden Geschmack des Gases hat. Diese wässerige schwefelige Säure bleicht Pflanzenfarben, eben so auch viele thierische Körper, wie Wolle, Schwämme, Knochen; an der Luft absorbirt sie allmälig Sauerstoff und verwandelt sich in wässerige Schwefelsäure, daher die Nothwendigkeit, sie in luftdicht verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Dieselbe Verwandlung in Schwefelsäure geschieht, wenn Chlor, Brom, Iod hineingebracht werden, doch geht hier die Oxydation auf Kosten des Wassers vor sich, dessen Wasserstoff an das Oxygenoid tritt. Viele sauerstoffhaltige Körper werden in Berührung mit wässeriger schwefeliger Säure theilweise (Salpetersäure, Arsensäure, Eisenoxyd) oder auch ganz (Iodsäure, Goldoxyd) entsauerstofft. Es beruhen hierauf manche Fälle der Anwendung der schwefeligen Säure in der chemischen Praxis. — Kohlensaure Salze werden durch schwefelige Säure zersetzt, die Kohlensäure wird ausgetrieben und es entstehen schwefeligsaure Salze (*Sales sulfurosi, Sulfites*), von denen nur diejenigen, welche ein eigentliches Alkali als Base enthalten, im neutralen Zustande in Wasser löslich sind. Sie sind übrigens leicht daran erkenntlich, dass sie beim Uebergiessen mit Salzsäure schon ohne alle Erwärmung unter Entwickelung von durch den Geruch wahrnehmbarer schwefeliger Säure ohne gleichzeitige Trübung zersetzt werden.

§ 66. Schwefelige Säure verbindet sich unter günstigen Verhältnissen (Einwirkung von schwefeliger Säure auf in Wasser fein zertheiltes Manganhyperoxyd unter Vermeidung aller Erwärmung) mit Schwefelsäure zu einer gepaarten Säure, welche Unterschwefelsäure oder auch Dithionsäure (*Acidum hyposulfuricum, s. dithionicum*) genannt und deren Zusammensetzung gewöhnlich durch die Formel S^2O^5 dargestellt wird, richtiger aber wohl durch $(SO^2)SO^3$ dargestellt werden dürfte. Die Unterschwefelsäure ist isolirbar, kann in wässeriger Lösung durch Verdampfen in gelinder Wärme und im luftleeren Raume bis zu einem spec. Gew. = 1,347 concentrirt werden, zerfällt aber in der Siedehitze in schwefelige Säure und Schwefelsäure. Sie wird durch concentrirte Salpetersäure, wässeriges Chlor in der Kälte nicht oxydirt, zersetzt auch nicht Uebermangansäure, Mangan- und Bleihyperoxyd, Goldoxyd, liefert mit allen Basen in Wasser lösliche Salze, Unterschwefelsäuresalze (*Sales hyposulfurici, Hyposulfates*), welche in der Hitze und auch beim Kochen mit Salzsäure in entweichende schwefelige Säure und Schwefelsäuresalz zerfallen. Hat man daher die Lösung zunächst mit etwas aufgelöstem Chlorbaryum und hierauf mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so findet, wofern kein schwefelsaures Salz gleichzeitig vorhanden ist, in der Kälte keine Trübung statt, wohl aber allmälig, wenn das Gemisch bis zum Kochen erhitzt wird, — es fällt nämlich

Ueberführung der schwefeligen Säure in Unterschwefel-Säure.

unter diesen Verhältnissen schwefelsaurer Baryt nieder, während gleichzeitig schwefelige Säure entweicht.

Ueberführung der schwefeligen Säure in unterschwefelige Säure.

Wird schwefelige Säure im Zustande neutraler Verbindung mit Alkalien mit Schwefel gekocht, so wird davon eben so viel, als in der schwefeligen Säure enthalten, aufgenommen. Diese letztere ist nun in eine gepaarte schwefelige Säure verwandelt, deren Paarling Schwefel ist, aus $KOSO^2$ ist nämlich KO, SSO^2 geworden. Man nennt diese Säure gewöhnlich unterschwefelige Säure oder auch dithionige Säure (*Acidum subsulfurosum*) und stellt deren Zusammensetzung durch die Formel S^2O^2 dar. Sie bildet sich ausserdem noch bei der Einwirkung von wässeriger schwefeliger Säure auf metallisches Zink:

$$2\,Zn + 3\,SO^2 = ZnO\,SO^2 + ZnO\,S^2O^2,$$

ebenso durch Einwirkung der Luft auf Schwefelalkalimetalle und bei der Behandlung von Schwefel mit ätzenden Alkalien auf nassem Wege. Versucht man die unterschwefelige Säure durch eine stärkere Säure aus einem ihrer Salze abzuscheiden, so zerfällt sie sehr bald in Schwefel und schwefelige Säure. Dieses Verhalten wird zur Erkennung der unterschwefeligsauren Salze benutzt. Von diesen hat in neuerer Zeit das Natronsalz in der Daguerreotypie und Photographie eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Es dient zur Entfernung des Iod- und Chlorsilbers von den Silberplatten und aus dem Papier, so wie zur Darstellung der Goldlösung, welche zum Vergolden der Daguerrotypen dient. — Das unterschwefeligsaure Natron (*Natrum subsulfurosum*) wird behufs dieser Anwendung in chemischen Fabriken bereitet und kommt in mehr oder minder grossen Krystallen im Handel vor, deren Zusammensetzung der Formel $NaO\,S^2O^2, 5\,HO$ entspricht. An dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Salzsäure kann es leicht erkannt werden.

Ueberführung der schwefeligen Säure in Tithrionsäure.

Wird eine Auflösung von 2fach schwefeligsaurem Alkali bei einer 60°—70° nicht übersteigenden Temperatur mit Schwefel digerirt, bis die gelbe Flüssigkeit wieder farblos geworden, so ist in letzterer neben unterschwefeligsaurem Salz das Salz einer neuen Säure enthalten, welche Trithionsäure genannt worden, weil in einem Aequivalente derselben 3 Aequivalente Schwefel enthalten sind. Ihre Zusammensetzung entspricht nämlich der Formel S^3O^5. Diese Säure ist isolirbar, zerfällt aber beim Erwärmen der wässerigen Lösung leicht in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. Trithionsaure Salze in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, scheiden alsbald keinen Schwefel ab, beim Erwärmen tritt aber allmälig Trübung ein. Wird zu der nicht mit Salzsäure versetzten Lösung aufgelöstes salpetersaures Quecksilberoxydul in Uebermaas zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag; unterschwefeligsaure Salze geben einen schwarzen.

Unterschwefeligsaure Salze in Wasser gelöst oder gerührt, lösen Iod ohne Färbung auf unter Bildung von Iodmetall und einem Salz einer noch schwefelreicheren gepaarten Säure, welche in 1 Aeq. 4 Aeq. Schwefel enthält, daher auch Tetrathionsäure genannt wird, nämlich: Ueberführung der schwefeligen Säure in Tetrathionsäure und

$$2 MeOS^2O^2 + I = MeI + MeOS^4O^5.$$

Diese Säure kann isolirt werden, sie ist minder leicht zersetzbar, als die vorhergehende; die wässerige Lösung kann durch Verdampfen concentrirt werden; die concentrirte zerfällt aber beim Erhitzen ebenfalls in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. — Setzt man zur Auflösung eines Tretrathionsäure-Salzes aufgelöstes salpetersaures Quecksilberoxydul zu, so entsteht eine gelbe Fällung.

Endlich entsteht beim Aufeinanderwirken von Schwefelwasserstoff auf in Wasser gelöste schwefelige Säure, die Pentathionsäure $= S^5O^5$, welche isolirbar ist, im isolirten Zustande eine ziemliche Beständigkeit besitzt und sich auch im Wasserbade bis zum spec. Gew. von 1,3, im Vacuum bei + 22° sogar bis 1,6 concentriren lässt. Hierdurch unterscheidet sich diese Säure wesentlich von der unterschwefeligen Säure (S^2O^2), mit welcher sie in der procentischen Zusammensetzung übereinstimmt und worin sie sich auch unter dem Einflusse starker Basen umwandelt. Doch könnte die Zusammensetzung der Pentathionsäure möglicherweise auch eine andere sein, als die angegebene, vielleicht HS^2, S^3O^5, d. h. Trithionsäure mit Zweifachschwefelwasserstoff gepaart. In der That zerfällt dieselbe auch in der Siedehitze in Schwefelwasserstoff, Schwefel, schwefelige Säure und Schwefelsäure. in Pentathionsäure.

Wasserstoffsulfid.

$HS = 17.$

(*Sulfidum hydricum, Acidum sulfhydricum.*)

§ 67. Das Wasserstoffsulfid, gewöhnlich Schwefelwasserstoff genannt, bildet sich stets, wenn Schwefel und Wasserstoff im Momente des Entstehens zusammentreffen, so bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, bei der Zersetzung in Wasser gelöster schwefelsaurer Alkalien in Berührung mit organischen Stoffen, endlich bei der Zersetzung gewisser Schwefelmetalle durch mit Wasser verdünnte Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoffsäure. Letzterer Weg wird auch gewöhnlich unter Anwendung des einen oder des anderen der in Fig. 51 und 52 dargestellten Apparate, behufs der künstlichen Erzeugung desselben eingeschlagen, nämlich: Schwefelwasserstoff.

$$FeS + HOSO^3 + Aq = HS + FeOSO^3 + Aq.$$

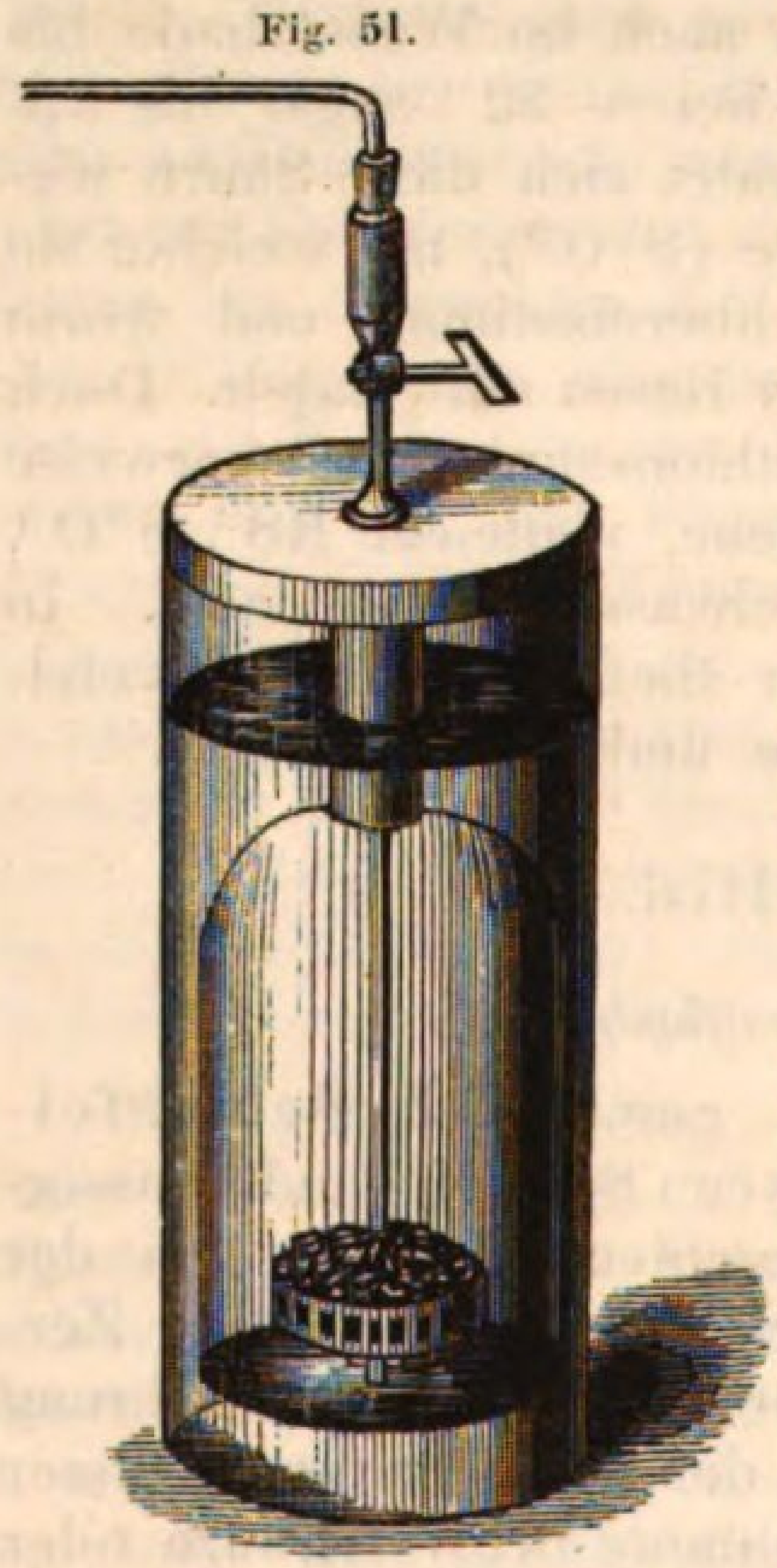
In der Flasche *A* (Fig. 50) ist künstlich gewonnenes Schwefeleisen enthalten, worauf durch den Trichter *a* Schwefelsäure, welche mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser verdünnt ist, gegossen wird. Der Schwefelwasserstoff entweicht gasförmig durch das Rohr *b*

Apparate zur Gewinnung von Schwefelwasserstoffgas.

Fig. 50.



Fig. 51.



und kann entweder in Wasser, behufs der Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser, oder in die zu fällende Metalllösung eingeleitet werden. In dem weiteren Theile der Gasableitungsröhre ist etwas Baumwolle enthalten, um bei zu stürmischer Einwirkung übergespritzte kleine Theile von der eisenhaltigen Flüssigkeit zurückzuhalten. Bei qualitativen Untersuchungen kann man sich fast immer des Schwefelwasserstoffwassers bedienen. Ist es aber nothwendig, öfters längere Zeit hindurch das Gas durch eine Flüssigkeit zu leiten, so ist es zweckmässig, eines Apparates sich zu bedienen, bei welchem man den Strom des Gases willkürlich unterbrechen kann. Einen solchen stellt die Fig. 51 dar. In dem in der inneren Glocke an einem Messingstabe hängenden durchlöcherten Bleikorbe ist Schwefeleisen in groben Stücken enthalten. Der äussere Cylinder wird vor dem Einsetzen des inneren bis zu $^2/_3$ mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, darauf bei geöffnetem Hahne der innere Apparat eingestellt und der Hahn geschlossen, sobald sich die Glocke mit Flüssigkeit gefüllt hat.

In den sogenannten geschwefelten Mineralwässern findet sich das Wasserstoffsulfid fertig gebildet vor und kann hier, wie anderweitig, leicht durch den Geruch und die Wirkung auf Blei- und Silbersalze erkannt werden.

Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch, verflüssigbar, entzündlich, giftig, in Wasser bis zum 2- bis 3fachen Volum löslich und damit das sogenannte **Schwefelwasserstoffwasser**, *Aqua hydrothionica s. hydrosulfurata*, erzeugend. In chemischer Beziehung verhält sich das Wasserstoffsulfid wie eine Säure, daher auch die ehemals übliche, aber unrichtig gebildete Benennung **Hydrothionsäure**, und verbindet sich mit alkalischen Sulfureten zu Sulfhydraten; es schlägt die meisten Schwermetalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle von verschiedener Färbung nieder,

jedoch unter verschiedenen Bedingungen. So werden gewisse Metalle unter allen Verhältnissen, d. h. sowohl aus neutraler, als auch aus alkalischer und überschüssige Säure enthaltender Lösung niedergeschlagen (Zinn, wenn es in der Lösung als Oxydul oder Chlorür enthalten, Blei, Wismuth, Kadmium, Kupfer, Quecksilber, Silber), andere werden nur bei vorwaltender freier Säure, nicht aber, wenn die Lösung alkalisch ist, niedergeschlagen (Zinn, wenn es als Oxyd oder Chlorid enthalten, Arsen, Antimon, Gold, Platin); bei noch anderen findet nur dann eine Fällung statt, wenn die Lösung vollkommen neutral oder alkalisch reagirt (Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran). Diese Verhältnisse machen den Schwefelwasserstoff zu einem höchst wichtigen Reagens. Der sogenannte *Liquor vini probatorius* der älteren, die *Aqua hydrosulfurata acidula* der neueren Pharmakopöen ist im Wesentlichen eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure oder Weinsäure, um die Fällung solcher Metalle, die aus saurer Lösung nicht fällbar sind, namentlich Eisen, zu verhindern. Schwefelwasserstoff ist ein wichtiges Reagens.

4. Selen.

Se = 39,7.

§ 68. Das Selen wurde 1817 von Berzelius im Schwefelschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm aufgefunden und in Rücksicht auf seine Aehnlichkeit mit dem Tellur mit obigem Namen belegt (abgeleitet von σελήνη, Mond). Es kommt nur im Mineralreiche vor, und zwar nie frei, sondern immer in Verbindung mit anderen Körpern, besonders Metallen, am häufigsten mit Blei (bei Tilkerode am Harz), aber auch da nur sparsam, gehört daher zu den selteneren chemischen Elementen. Im isolirten Zustande erscheint das Selen starr, durchscheinend roth oder auch bleigrau, besitzt specifisches Gewicht = 4,3, schmilzt bei etwa 400°, siedet bei 700°; der Dampf ist gelb, fängt an der Luft Feuer, verbrennt mit bläulicher Flamme zu farblosem, gasigem Selenoxyd SeO und fester seleniger Säure (SeO^2), unter Verbreitung eines höchst unangenehmen Geruches nach faulem Rettig, welcher von dem Selenoxyd herrührt und für die Erkennung des freien, so wie des mit Metallen verbundenen Selens charakteristisch ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Selen mit grüner Farbe gelöst, durch Wasser wieder abgeschieden. Es ist wegen seiner Seltenheit ohne Anwendung. Selen.

5. Tellur.

Te = 64,2.

§ 69. Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenstein in siebenbürgischen Golderzen entdeckt, von Klaproth näher erforscht und mit obigem Namen (von *Tellus*, Erde) belegt. Es ist ein seltener Körper, wird zuweilen frei (gediegen), meist aber in Verbindung mit Metallen angetroffen. Im freien Zustande bietet es ganz das Aussehen eines Metalles dar, besonders ist es dem Antimon sehr ähnlich, aber leichter sublimirbar, als dieses; der Dampf entzündet sich an der Luft, verbrennt mit bläulichgrüner Flamme zu telluriger Säure, welche einen dicken, weissen Rauch bildet und schwach säuerlich riecht, aber nur dann einen Rettiggeruch hat, wenn das Tellur selenhaltig ist, wie nicht selten der Tellur.

Fall. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Ohne Anwendung.

6. Chlor.

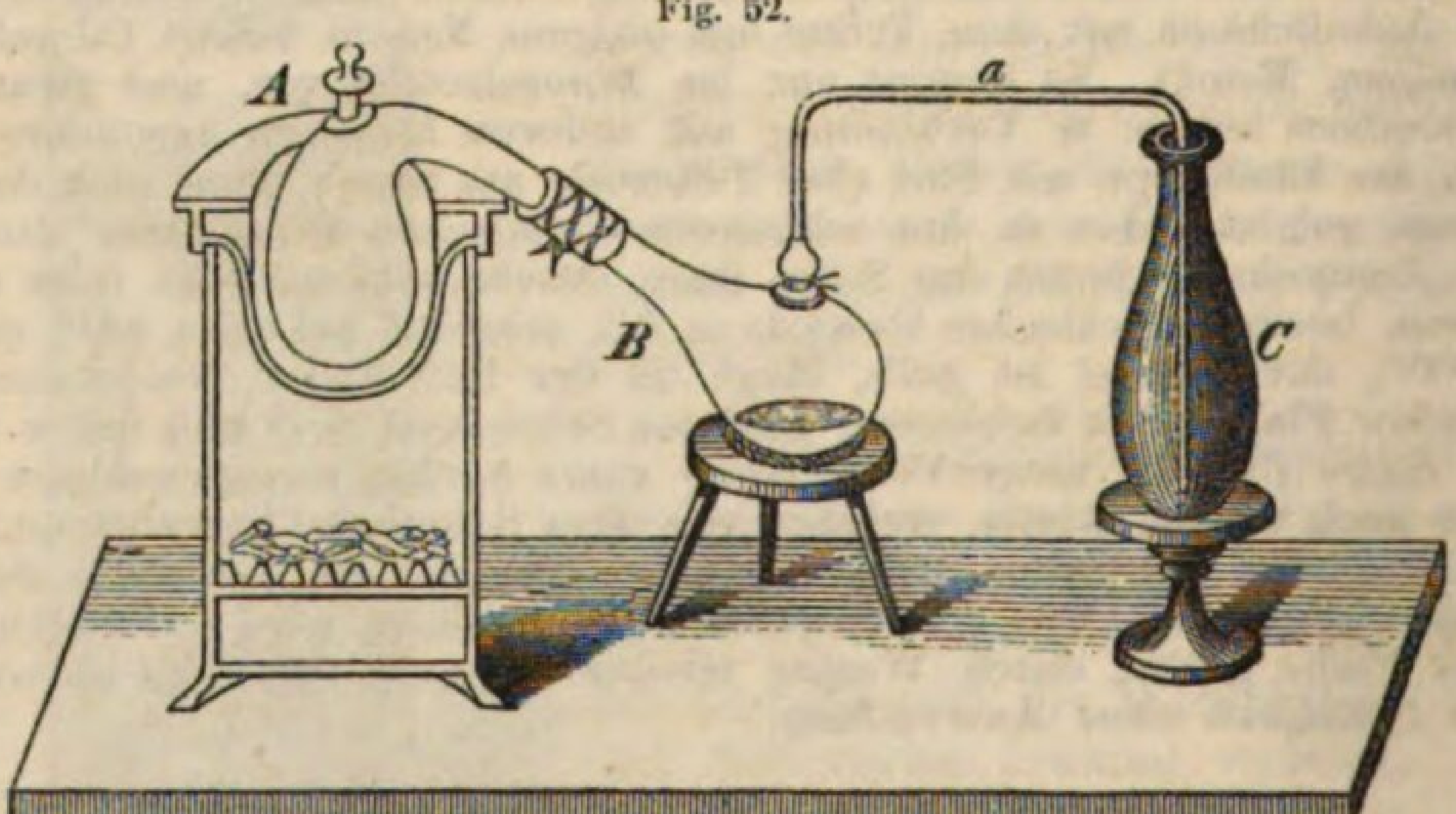
Cl = 35,5.

Geschichtliches über das Chlor.

§ 70. Das **Chlor** wurde 1774 von **Scheele** bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure entdeckt und im Sinne der damals herrschenden phlogistischen Theorie **dephlogistisirte Salzsäure** genannt, später erhielt es den Namen **oxydirte Salzsäure**, bis endlich 1809 durch die Untersuchungen von **Gay-Lussac** und **Thénard** einerseits und von **H. Davy** andererseits seine Eigenthümlichkeit als einfaches Element festgestellt und demselben der obige Name (abgeleitet von χλωρός, grünlichgelb) mit Beziehung auf seine Farbe gegeben wurde. — Das Chlor ist in der Natur sehr verbreitet, aber nie frei, sondern immer in Verbindung mit Metallen, am allerhäufigsten mit Natrium im Chlornatrium oder sogenannten Kochsalz. Man scheidet das Chlor aus dem Chlornatrium gewöhnlich mittelst Manganhyperoxydes (Braunstein) ab, nach vorgängiger Verwandlung desselben in Chlorwasserstoff durch Hilfe von wasserhaltiger Schwefelsäure, und zwar entweder, indem man je einen Gewichtstheil Kochsalz und Braunstein in einem Kolben oder einer Retorte (Fig. 52 *A*)

Gewinnungsweise.

Fig. 52.



von passender Grösse mit einem Gemisch aus 3 Theilen Schwefelsäure und doppelt so viel Wasser übergiesst und gelinde erwärmt, oder indem man in einem ähnlichen Apparate mit 1 Gewichtstheile grob gepulvertem Manganhyperoxyd und 3 Gewichtstheilen roher starker Salzsäure von 1,16 spec. Gew., deren Aequivalent 114,5 ist, indem nämlich darin auf HCl (= 36,5) 78 Wasser enthalten sind, in gleicher Weise operirt. Die Retorte ist mit einer Vorlage *B* luftdicht verbunden, worin etwas Wasser, zur Aufnahme der unzersetzt entweichenden Salzsäure bestimmt, enthalten ist; durch das Gasableitungsrohr *a* wird das Chlorgas in das Gefäss

C übergeführt, welches entweder leer oder mit Wasser oder mit irgend einer anderen Flüssigkeit, je nach dem Zwecke der Chlorentwickelung, gefüllt ist. Beide Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

Gewinnung von Chlor mittelst Braunstein,

$$1)\quad \overset{58,7}{NaCl} + \overset{43,6}{MnO^2} + \overset{147}{3\,HOSO^3} + \overset{294}{Aq} =$$

$$NaOHO\ 2SO^3 + MnOSO^3 + Aq + Cl;$$

$$2)\quad \overset{43,6}{MnO^2} + \overbrace{2\,HCl \text{ mit } 68\,\% \text{ Wasser}}^{229} = 2\,HO + MnCl + Aq + Cl.$$

Der oben im Verhältnisse zu letzteren Zahlen vorgeschriebene grosse Ueberschuss an Braunstein ist nothwendig, weil der Braunstein des Handels niemals reines Hyperoxyd (MnO^2), sondern mehrentheils ein Gemeng aus letzterem mit sauerstoffärmeren Manganerzen und Ganggestein ist, welches selten mehr als 70 % wirkliches Hyperoxyd enthält (vergl. § 346). Man entgeht übrigens solcher Unsicherheit, welche es unmöglich macht, die Menge des zu producirenden Chlors *a priori* zu berechnen, wenn man statt Braunstein rothes, d. h. zweifach chromsaures Kali ($KO\ 2\,CrO^3$ = 147,8) anwendet und dieses in ähnlicher Weise mit Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. oder 32 Proc. Säuregehalt behandelt. Es entsteht dabei Wasser, Chlorkalium und Chromchlorid, und $^3/_7$ des Chlors werden frei, nämlich:

mittelst chromsauren Kalis.

$$\overbrace{KO\ 2\,CrO^3}^{147,8} + \overbrace{7\,HCl \text{ mit } 68\,\% \text{ Wasser}}^{800} =$$

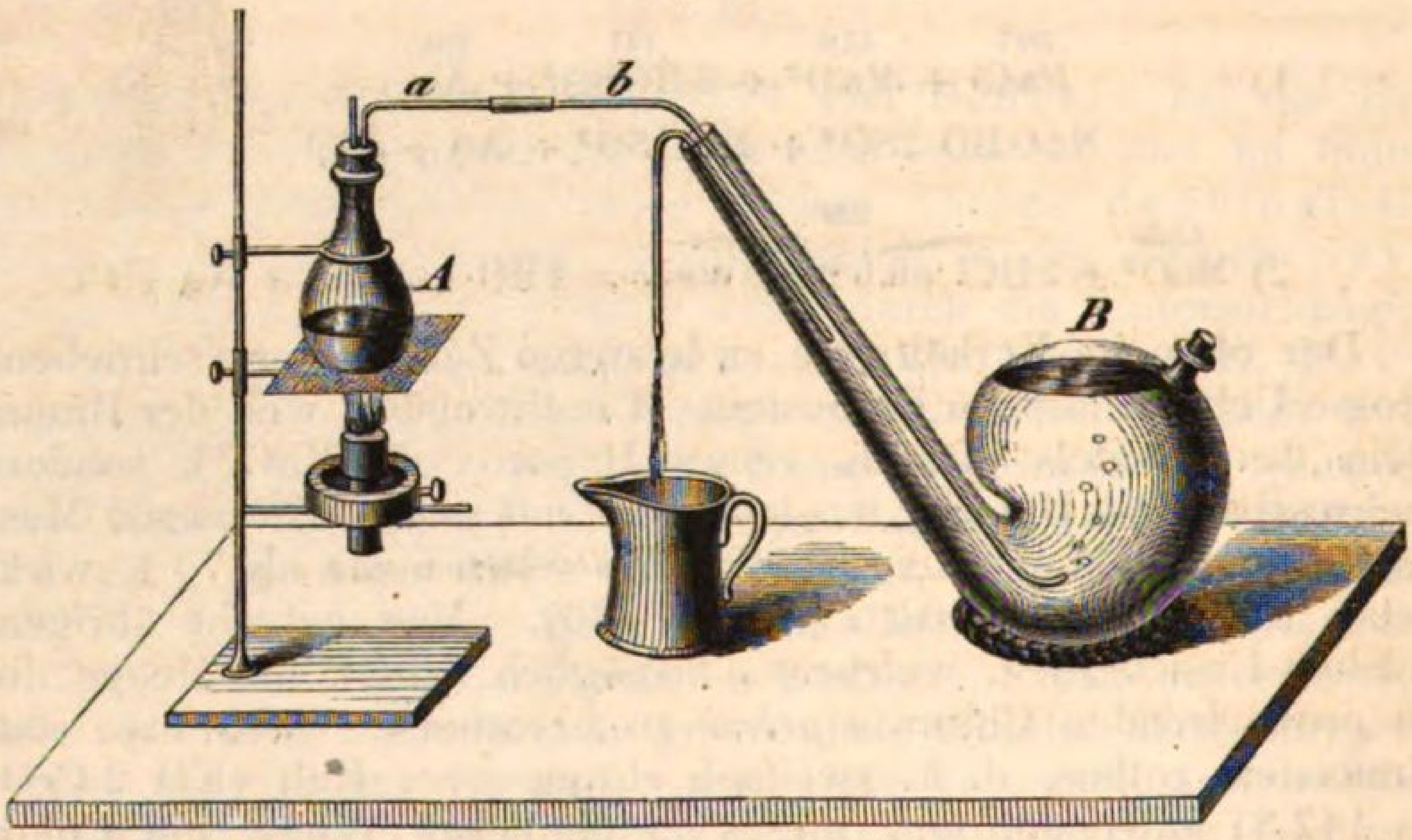
$$7\,HO + KCl + Cr^2Cl^3 + Aq + \overbrace{3\,Cl}^{106,5}.$$

Zwei Unzen rothes chromsaures Kali und 11 Unzen rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew. liefern somit auf diese Weise sehr nahe $1\frac{1}{2}$ Unzen (denn 147,8 : 106,5 = 2 : 1,44) oder gegen 800 Cub.-Zoll Chlorgas (100 Cub.-Zoll wiegen nämlich bei + 9° C. sehr nahe 90 Gran), welche 320 bis 400 Cub.-Zoll oder 12 bis 15 Pfund kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen (1 C.-Zoll Wasser wiegt nämlich sehr nahe 293 Gran, 400 C.-Zoll folglich = 244 Unzen). Die Temperatur des absorbirenden Wassers darf nicht unter + 4° herabsinken, gegenfalls sich ein schuppig krystallisirendes Chlorhydrat (Cl 10 HO) bildet, welches leicht das Rohr verstopft. Am zweckmässigsten ist eine Temperatur zwischen + 9 bis + 10° C. — Bei dieser Bereitungsweise des Chlorwassers wird nur wenig oder gar keine Chlorwasserstoffsäure unzersetzt verflüchtigt, einerseits, weil wegen der Auflöslichkeit des chromsauren Kali's die Säure allseitig mit dieser zersetzenden Substanz in Berührung sich befindet, andererseits, weil die zur Austreibung des Chlors nothwendige Temperatur hier keine sehr hohe zu sein braucht, so dass bei Anwendung der im Vorhergehenden angegebenen Gewichtsmenge von den Materialien die

Operation sehr leicht über der Weingeistlampe und bei Anfangs sehr gelinder Erwärmung vorgenommen werden kann, und zwar am angemessensten mittelst des hier dargestellten Apparats (Fig. 53).

Bereitung des Chlorwassers.

Fig. 53.



In die Kochflasche A wird zuerst die Salzsäure, sodann das fein zerriebene chromsaure Kali eingetragen, das Ganze wird wohl umgeschüttelt, die Flasche dann mit einer tubulirten Kautschukkappe mit Stöpsel überbunden und gelinde erwärmt. Sobald durch das sich entwickelnde Chlor die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, wird das Gasableitungsrohr a, dessen äusseres Ende etwas verschmälert und mit Talg überzogen ist, durch Einschieben in das an b bereits befindliche Stückchen Kautschukrohr mit b luftdicht verbunden und die Gasentwickelung bei ganz mässigem Feuer unterhalten. Das Gas steigt in B in die Höhe und wird in Folge des stattfindenden Druckes rasch absorbirt. Bei zu rascher Entwickelung muss das Feuer für eine kurze Zeit entfernt werden. So wie die Flüssigkeit in dem Entwickelungsgefäss dunkelgrün erscheint, ist die Chlorentwickelung vollendet. Man nimmt das Gasleitungsrohr auseinander, damit nach Entfernung des Feuers das Chlorwasser nicht in das Entwickelungsgefäss übersteige, und giesst in dem Maasse, als das Wasser in dem Retortenhalse herabsinkt, das anfangs herausgeflossene Wasser nach. Sobald keine weitere Absorption stattfindet, wird die Retorte in die dazu bestimmten Gefässe entleert, natürlich unter Beobachtung der durch die schädlichen Wirkungen des Gases auf die Athmungswerkzeuge gebotenen Vorsichtsmaassregeln. Nöthigenfalls kann zwischen der Flasche A und der Retorte B auch eine Mittelflasche mit etwas Wasser angebracht werden, wenn das Chlorgas vor seinem Eintritte in B gewaschen werden soll.

§ 71. Das Chlor ist leicht an der Farbe, dem eigenthümlichen, verletzenden Geruche, der bleichenden Wirkung, die es

sowohl als Gas, als auch als wässerige Lösung auf vegetabilische Farben ausübt, und dem Verhalten gegen iodkaliumhaltigen Stärkekleister, so wie auch gegen eine Auflösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure, zu erkennen. Das **Chlorwasser** (*Aqua chlorata, Liquor Chlori Ph. Bor.*) hat Farbe und Geruch des Gases und enthält, wenn gut bereitet, 2—2,4 Gr. Chlor in der Unze, was man am besten durch quantitative Feststellung seiner oxydirenden Wirksamkeit ermitteln kann. Als Reagens kann hierzu am zweckmässigsten krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul ($FeOSO^3 7HO = 139$) dienen, welches man in Wasser gelöst und mit einem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure verwendet. Es wird von Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, nämlich:

Erkennung des Chlors und

$$\overbrace{2(FeOSO^3 7HO)}^{278} + Aq + HOSO^3 + Cl = Fe^2O^3 3SO^3 + Aq + HCl,$$

Prüfung des Chlorwassers.

folglich erfordern 16 Gr. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul zur Oxydation 2 Gr. Chlor, denn

$$35{,}5 : 278 = 2 : 16.$$

Dass die Verwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd vollendet ist, erkennt man sehr leicht mittelst einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalze, wovon man mehrere Tropfen auf eine Glasscheibe verbreitet und von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe mit einem Tropfen von der Mischung berührt. So lange noch Bläuung eintritt, muss mit behutsamem Zusatze von dem zu prüfenden Chlorwasser zu der Eisenlösung fortgefahren werden. Sobald die Reaction ausbleibt, ist die Oxydation vollendet, und man bestimmt nun das Gewicht des verbrauchten Chlorwassers, welchem ein Gehalt von 2 Gr. Chlor entspricht, wenn zur Ausführung der Prüfung 16 Gran von dem Eisensalze verwandt worden waren.

Chlorwasser muss vor dem Zutritte des Lichtes geschützt aufbewahrt werden, gegenfalls es allmälig ärmer an Chlor wird, an dessen Stelle Chlorwasserstoff auftritt. Wenn chlorwasserstoffhaltiges Chlorwasser in einem mit gut schliessendem Glaspfropfen versehenen Glase mit etwas Quecksilber anhaltend geschüttelt wird, so geht das Chlor in den Zustand von unlöslichem Quecksilberchlorür über, während der Chlorwasserstoff zurückbleibt, mittelst Lackmuspapier erkannt und mittelst Silberlösung quantitativ bestimmt werden kann.

§ 72. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein grünlich-gelbes Gas, durch Druck und Kälte verflüssigbar, von höchst erstickendem Geruche, giftig, spec. Gew. = 2,45 (Luft = 1), 1 Cub.-Zoll wiegt bei 0° = 0,935 Gr., in $\frac{1}{3}$ bis der Hälfte seines Volums kalten Wassers löslich. Das Symbol des Chlors

Eigenschaften des Chlors.

ist Cl, dessen Werth = 17,75, wenn es ein Volum, und = 35,5, wenn es ein Aequiv. ausdrücken soll. 1 Volum Chlorgas ist nämlich gleichwerthig $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas, folglich $\frac{1}{2}$ Aequiv. Sauerstoff. Das Chlor verhält sich gegen viele Körper (Arsen, Antimon, Wismuth) wie eine Feuerluft, ebenso ist das Chlor auch ein Säureerzeuger, so dem Wasserstoff gegenüber, mit dem es die sogenannte Salzsäure (Wasserstoffchlorid, *Chloridum hydricum*) liefert. Die Verbindungen mit Metallen (*Chloreta* genannt, wenn sie nicht saurer Art sind) gehen in vielen Fällen, ebenso wie bei Sauerstoff und Schwefel, in mehreren Verhältnissen vor sich und werden dann in ähnlicher Weise unterschieden, z. B. Quecksiberchlorür, *Chloretum hydrargyrosum*, Quecksilberchlorid, *Chloretum hydrargyricum*. Der erstere Name bezeichnet die chlorärmere, der letztere die chlorreichere Verbindung. Die Chlormetalle werden übrigens nur ausnahmsweise mittelst Chlors dargestellt, gewöhnlich bedient man sich der Chlorwasserstoffsäure, welche man entweder auf das betreffende Metall (Eisen, Zink, Zinn), oder auf dessen Oxyd oder kohlensaure Verbindung einwirken lässt. Im ersten Falle wird der Wasserstoff der Säure frei, im zweiten entsteht aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff des Oxydes Wasser, während beide Radicale zu einem Chlormetall sich vereinigen. Man nannte daher früher und wohl auch jetzt noch zuweilen die Chlormetalle chlorwasserstoffsaure oder auch salzsaure Salze (*Sales muriatici*). — Manche Chlormetalle sind in nicht allzu hoher Temperatur verflüchtigbar und lassen sich sublimiren (Chlorquecksilber, Chloreisen), oder auch destilliren (Chlorzinn, Chlorantimon, Chlorarsen). Je nachdem das Product nach der Condensation fest, weich oder flüssig ist, wurde es in früherer Zeit Sublimat oder Blumen (z. B. *Sublimatum mercuriale, Flores Martis*), Butter (z. B. *Butyrum Stanni, Antimonii*), oder Oel (z. B. *Oleum Arsenici*) genannt, welche Bezeichnungen wohl noch zuweilen der Kürze wegen gebraucht werden. Gewisse Chlormetalle werden durch Wasser mehr oder weniger zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Metalloxyd, welches entweder in der chlorwasserstoffhaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt (Chloraluminium, Chlormagnesium), oder niederfällt, und zwar entweder rein (Antimonchlorid), oder mit einem Theile der unzersetzt gebliebenen Chlorverbindung als ein sogenanntes Oxychlorür (antimoniges Chlorid). Die meisten lösen sich aber unverändert in Wasser auf und bleiben nach dem Verdunsten des Wassers als solche zurück, wie z. B. sämmtliche Chloralkalimetalle. Viele Chlormetalle gehen wechselseitige Verbindungen unter einander ein und es entstehen hieraus die sogenannten Chlorsalze (*Chlorosalia*), so die Chloralkalimetalle mit Gold-, Quecksilber- und Platin-Chlorid, z. B. das Natrium-Goldchlorid (*Chlorauras natricus* = $NaCl, AuCl^3$), das Kalium-Platinchlorid (*Chloroplatinas kalicus* = $KCl, PtCl^2$) u. s. w. — Unter

Chemisches Verhalten des Chlors.

Chlormetalle.

Chlorsalze.

den Chlormetallen sind besonders das Chlorsilber und das Quecksilberchlorür in Wasser und Säuren ganz unlöslich und bilden sich stets, wenn zu einer Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoff oder ein Chlormetall, wenn in noch so kleiner Menge, enthält, ein aufgelöstes Silberoxyd- oder Quecksilberoxydulsalz zugesetzt wird. Es dient daher auch aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd als Erkennungsmittel (Reagens) für derartige Verbindungen. Auch ist Chlorsilber gewöhnlich die Form, worin das Chlor übergeführt wird, wenn der Chlorgehalt irgend eines chlorhaltigen Körpers dem Gewichte nach bestimmt werden soll. Das Chlorsilber hat die Zusammensetzung $AgCl = 108 + 35{,}5 = 143{,}5$. Nun ist aber $\frac{143{,}5}{35{,}5} = 4{,}04$, folglich giebt jedwede Menge Chlorsilber durch 4,04 getheilt als Quotient die dieser Menge Chlorsilber entsprechende Menge Chlor.

Erkennung der Chlormetalle.

§ 73. Das Chlor ist unter Beihilfe des Lichtes und auch der Wärme ein kräftiges Zersetzungsmittel des Wassers, daher die Nothwendigkeit, Chlorwasser vor dem Lichtzutritte zu bewahren. Aber auch bei Ausschluss von Licht und Wärme findet eine Zersetzung des Wassers durch Chlor statt, nämlich bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Sauerstoff absorbirenden Substanz, gleichviel ob einer anorganischen, z. B. Eisen- und Quecksilberoxydulsalze, schwefelige und arsenige Säure, oder einer organischen. Von letzterer Art sind aber alle von Pflanzen und Thieren abstammenden farbigen, riechenden und inficirenden Körper. In Berührung mit Wasser und solchen Körpern verwandelt sich das Chlor auf Kosten des Wassers in Chlorwasserstoff, und die genannten Körper werden durch die Oxydation zerstört. Auf diesem chemischen Verhalten des Chlors beruht im Wesentlichen dessen Wirksamkeit als oxydirendes, Farben, Gerüche und Miasmen zerstörendes Mittel. Das unmittelbar dabei Wirksame ist aber der Sauerstoff, welcher durch Vermittelung des Chlors aus seiner Verbindung mit Wasserstoff abgeschieden im Momente des Freiwerdens eine viel kräftigere Wirkung äussert, als in Gasform. Auf manche wasserstoffhaltige Körper wirkt aber das Chlor auch unmittelbar entwasserstoffend ein, wie z. B. auf Schwefelwasserstoff, Stickstoffwasserstoff oder Ammoniak u. s. w. Viele organische Zusammensetzungen werden durch Chlor in eigenthümlicher Weise verändert. Es wird denselben durch Chlor Wasserstoff entzogen, welcher in Form von Chlorwasserstoff austritt, während dessen Stelle in der Verbindung durch gleiche Aequivalente Chlor eingenommen wird. Lässt man z. B. Chlorgas im directen Sonnenlichte auf Aethylchlorür $= C^4H^5, Cl$ (sogenannten leichten Salzäther) einwirken, so entsteht Chlorwasserstoff und einfach gechlortes Aethylchlorür, nämlich $2Cl + C^4H^5Cl = HCl + C^4{}^{H^4}_{Cl}, Cl$. Es ist dies dieselbe Flüssigkeit, welche

Chemische Wirksamkeit des Chlors.

Chlor substituirt sich dem Wasserstoffe.

in neuerer Zeit unter dem Namen Aran'scher Aether als anästhesirendes Mittel in der Arzneikunde benutzt wird (vergl. § 152). Dadurch, dass man unter denselben Verhältnissen successiv noch weiter Chlor auf das einfach gechlorte Aethylchlorür einwirken lässt, gelingt es, allmälig noch weitere Quantitäten Wasserstoff aus demselben zu verdrängen und durch Chlor zu ersetzen und so zweifach, dreifach, vierfach und fünffach gechlortes Aethylchlorür zu erzeugen, nämlich $C^4{}^{H^3}_{Cl^2}Cl$-, $C^4{}^{H^2}_{Cl^3}Cl$-, $C^4{}^{H}_{Cl^4}Cl$ und C^4Cl^5, Cl, welches letztere mit dem noch auf anderweitigem Wege darstellbaren anderthalb Chlorkohlenstoff = C^2Cl^3 identisch ist. Aehnliche Vorgänge finden auch beim Bleichen der Gewebe durch Chlor statt, wenn letzteres in nicht hinreichend verdünntem Zustande und nicht mit der nöthigen Vorsicht angewandt wird. Es tritt Chlor in die Zusammensetzung der vegetabilischen Faser ein unter Verdrängung einer entsprechenden Menge Wasserstoff und kann durch nachheriges Spülen mit Wasser und alkalischen Laugen nicht wieder entfernt werden. Bleiben solche Gewebe späterhin längere Zeit im lufttrockenen Zustande verpackt auf dem Lager liegen, so erleidet die chlorhaltige Faser allmälig eine Entmischung, das Chlor tritt in Gestalt von Salzsäure aus und diese vernichtet den Zusammenhang des Gewebes, welches mürbe wird und zerfällt. Man hat in neuerer Zeit in dem schwefeligsauren Natron ein Mittel kennen gelernt, solchen Uebelstand zu beseitigen. Wird nämlich das mittelst Chlor gebleichte Zeug darauf zunächst durch ein Bad von diesem Salze genommen, so wird unter Verwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure alles Chlor in Chlorwasserstoff übergeführt und kann nun durch alkalische Laugen hinweggenommen werden. Man nennt daher auch ein solches Gemisch aus schwefeligsaurem und kohlensaurem Natron in Bezug auf diese Anwendung Antichlor.

Chlor und Sauerstoff.

§ 74. Dem Sauerstoff gegenüber verhält sich Chlor als Radical und geht mit ersterem zahlreiche Verbindungen ein, welche sämmtlich saurer Art sind. Die Vereinigung geht jedoch niemals unmittelbar vor sich, sondern zunächst ausschliesslich unter Vermittelung basischer Oxyde, gegen welche Chlor ein ähnliches Verhalten darbietet wie Schwefel. Es theilt sich in die Bestandtheile des Oxydes, indem einerseits ein Chlormetall und andererseits eine Sauerstoffchlorverbindung entsteht, deren Sauerstoffgehalt abhängig ist von dem Grade der Verdünnung der alkalischen Lösung und von der Höhe der Temperatur, unter welcher die Reaction vor sich geht. Ist die alkalische Lösung sehr verdünnt und wird jede Erwärmung möglichst vermieden, so geht die Reaction zwischen je zwei Aequivalenten vom Oxyd und vom Chlor vor sich und entsteht ein unterchlorigsaures Salz, nämlich:

$$2MeO + 2Cl + Aq = MeCl + MeOClO + Aq.$$

Die unterchlorige Säure (*Acidum hypochlorosum*) ist isolirbar, stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein orangegelbes Gas dar, welches in niederer Temperatur zu einer dunkelrothen Flüssigkeit sich condensiren lässt, in höherer unter Explosion sich zersetzt. Sie wirkt dem Chlor ähnlich oxydirend, Farben-, Gerüche und Miasmen zerstörend, und wird zu solchen Zwecken in der Form von sogenanntem Chlorkalk (*Calcaria chlorata*), einem Gemenge aus Chlorcalcium, unterchlorigsaurem Kalk und unverändertem Kalkhydrat, angewandt (vergl. § 319). Unterchlorige Säure $= ClO$.

Ist die alkalische Lösung, worin das Chlor eingeleitet wird, concentrirt, oder verdünnt, aber heiss, so nehmen an der Reaction je 6 Aequiv. Alkali und Chlor Theil und es entsteht auf 5 Aequiv. Chlormetall ein Aequiv. chlorsaures Salz, nämlich: Chlorsäure $= ClO^5$.

$$6MeO + 6Cl + Aq = 5MeCl + MeOClO^5 + Aq$$

Die Chlorsäure (*Acidum chloricum*, ClO^5) ist in wässeriger Form isolirbar, bildet dann eine farblose, saure Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, aber nicht bleicht, ist aber durch Wärme und Licht sehr leicht zersetzbar, ebenso durch Chlor- und Schwefelwasserstoff und durch schwefelige Säure, durch letztere jedoch nur in freiem Zustande. Sie bildet mit den Basen nur lösliche Salze, welche besonders an ihrem Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure erkenntlich sind; sie werden nämlich beim Uebergiessen damit unter Auftreten grünlich-gelber erstickender Dämpfe von Chlor und unterchloriger Säure zersetzt. Dagegen wird die Lösung durch wässerige schwefelige Säure nicht zersetzt, wodurch sich die chlorsauren Salze von den gegen Chlorwasserstoffsäure sich gleichverhaltenden iod- und bromsauren Salzen unterscheiden, welche durch wässerige schwefelige Säure unter Abscheidung von Iod und Brom zersetzt werden. Von chlorsauren Salzen ist besonders wichtig das chlorsaure Kali (*Kali chloricum*), welches behufs der Verwendung in der Technik im Grossen bereitet wird und auch als Arzneimittel Anwendung findet (vgl. § 264).

Das chlorsaure Kali zerfällt bei einer Temperatur zwischen 352 und 400° C. in Chlorkalium, Sauerstoff und überchlorsaures Kali, welches in Folge seiner geringen Löslichkeit in Wasser von dem Chlorkalium sehr leicht trennbar ist. Aus dem überchlorsauren Kali kann die Ueberchlorsäure (*Acidum hyperchloricum* $= ClO^7$) abgeschieden werden. Sie ist eine sehr starke Säure und viel beständiger, d. h. weniger leicht zerlegbar, als die Chlorsäure. Aehnlich verhalten sich auch ihre Salze. Ueberchlorsäure $= ClO^7$.

Wird chlorsaures Kali bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Sauerstoff absorbirenden Substanz, z. B. arseniger Säure, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht die Chlorsäure in chlorige Säure (*Acidum chlorosum* $= ClO^3$) über, welche ein tiefgrünlich-gelbes Gas ist, das sich im Wasser mit goldgelber Farbe löst und bei einer Temperatur über 50° unter Explosion in Chlor, Chlorige Säure $= ClO^3$.

Sauerstoff und Ueberchlorsäure zerfällt. Die wässerige Lösung bleicht Pflanzenfarben.

Unterchlorsäure oder chlorsaure chlorige Säure.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird chlorsaures Kali zerlegt, und unter Bildung von schwefelsaurem und überchlorsaurem Kali ein gasförmiges, zu einer rothen Flüssigkeit condensirbares Product erzeugt, welches der Formel ClO^4 entsprechend zusammengesetzt ist und gewöhnlich Unterchlorsäure genannt wird, in der Wirklichkeit aber als eine Doppelsäure betrachtet werden muss, nämlich als ClO^3, ClO^5. Sie ist sehr leicht und unter heftiger Explosion zersetzbar, daher sehr gefährlich zu bereiten und zu handhaben.

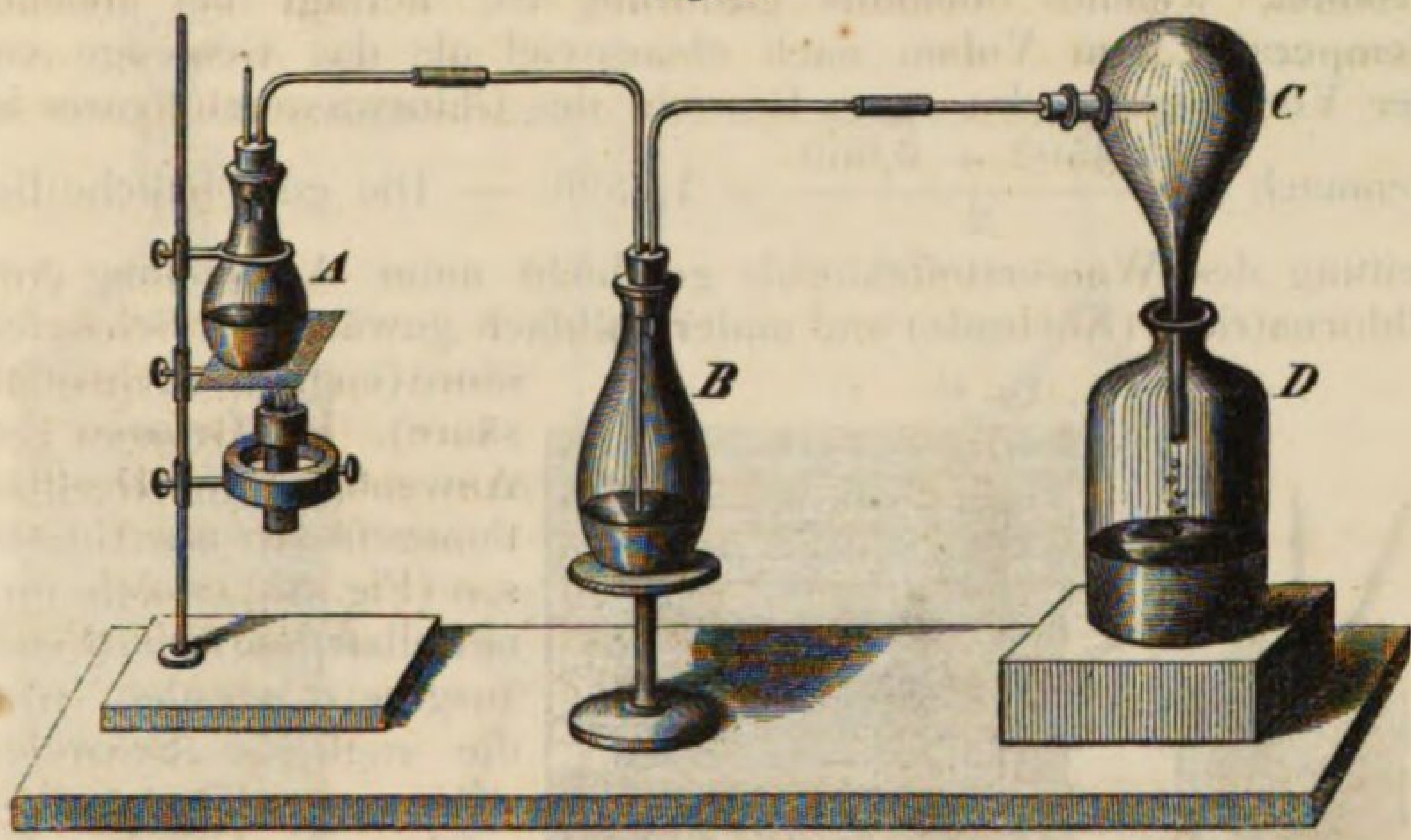
Anderweitige Chlorsauerstoffverbindungen zweiter Ordnung.

Ausser diesen verschiedenen Chlorsauerstoffverbindungen kennt man noch eine Chloro-Chlorsäure, eine Verbindung aus 1 Aequiv. chloriger Säure mit 2 Aequiv. Chlorsäure = $ClO^3 2ClO^5$, welche bei gelindem Erwärmen von chlorsaurem Kali mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entsteht und durch eine Kälte von — 18° zu einer rothen Flüssigkeit sich condensiren lässt; sie siedet bei + 32°, liefert ein dem Chlorgas ähnliches, aber stärker gefarbtes Gas, daher der frühere Name Euchlor, und ist ebenfalls unter Explosion leicht zersetzbar. Ferner eine Chlorüberchlorsäure, eine Verbindung von chloriger Säure mit 2 Aequiv. Ueberchlorsäure = $ClO^3 2ClO^7$, welche sich bildet, wenn eine mit trocknem Chlorigsäuregas angefüllte Flasche in 20° warmem Wasser der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird. Es entsteht eine röthlich-braune Flüssigkeit, die an den Wänden der Flasche herabrinnt und sich am Boden ansammelt. Auch diese Verbindung wird in der Wärme zersetzt, aber ohne Explosion. In feuchter Luft raucht sie so stark, dass wenige Tropfen in einem Zimmer, dessen Boden frisch mit Wasser besprengt ist, einen weissen Nebel erzeugen, der den ganzen Raum erfüllt.

Chlor und Schwefel.

§ 75. Trockenes Chlorgas wird von Schwefel sehr rasch absorbirt und zunächst eine Verbindung aus 1 Aequiv. Chlor mit 2 Aequiv. Schwefel (Halbchlorschwefel, Schwefelchlorür, *Sulfur hypochloratum* = S^2Cl) erzeugt. Fig. 54 stellt eine zur Darstellung dieses Präparates sehr bequeme Vorrichtung dar. *A* der Kolben mit den Materialien zur Entwickelung des Chlors (rothes chromsaures Kali und Salzsäure, vgl. S. 116), *B* eine Flasche mit englischer Schwefelsäure, worein das Chlorgas zunächst geleitet wird, um demselben die Feuchtigkeit zu entziehen, *C* ist eine zweifach tubulirte kugelförmige Vorlage, über deren Wandungen Schwefel, welchen man hineingebracht und durch Erwärmen geschmolzen hat, durch Hin- und Herschwanken ausgebreitet worden ist. In die Flasche *D* fliesst das Schwefelchlorür ab. Es enthält immer etwas überschüssigen Schwefel gelöst, welcher zwar die Anwendung nicht beeinträchtigt, nöthigenfalls aber durch Abdestilliren des Chlorürs davon getrennt werden kann.

Fig. 54.



Bereitung des Chlorschwefels.

Das Schwefelchlorür ist eine rothgelbe ölige Flüssigkeit von 1,686 spec. Gewicht, raucht stark an der Luft und riecht unangenehm erstickend; es schmeckt ätzend sauer und bitter, siedet bei 139°, zerfällt mit Wasser in Berührung allmälig in Chlorwasserstoff, Schwefel und schwefelige Säure, mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Weingeist, mit beiden letzteren aber unter allmäliger Zersetzung, löst Schwefel in reichlicher Menge auf, verwandelt Phosphor in Chlorphosphor. In der Technik wird eine Mischung aus 3 Schwefelchlorür und 100 Schwefelkohlenstoff zum Schwefeln (Vulcanisiren) des Kautschuks angewendet. Es absorbirt noch einmal so viel Chlor, als es bereits enthält, und wird dadurch in Schwefelchlorid (Einfachchlorschwefel, *Sulfur chloratum rubrum* = SCl) verwandelt. Dieses ist eine rothe Flüssigkeit von 1,625 spec. Gewicht, welche schon bei + 50° siedet, dabei aber Chlor abgiebt.

Wasserstoffchlorid.

HCl = 36,5.

(*Chloridum hydricum, Acidum chlorhydricum,* unrichtig auch *Acidum hydrochloricum s. hydrochloratum.*)

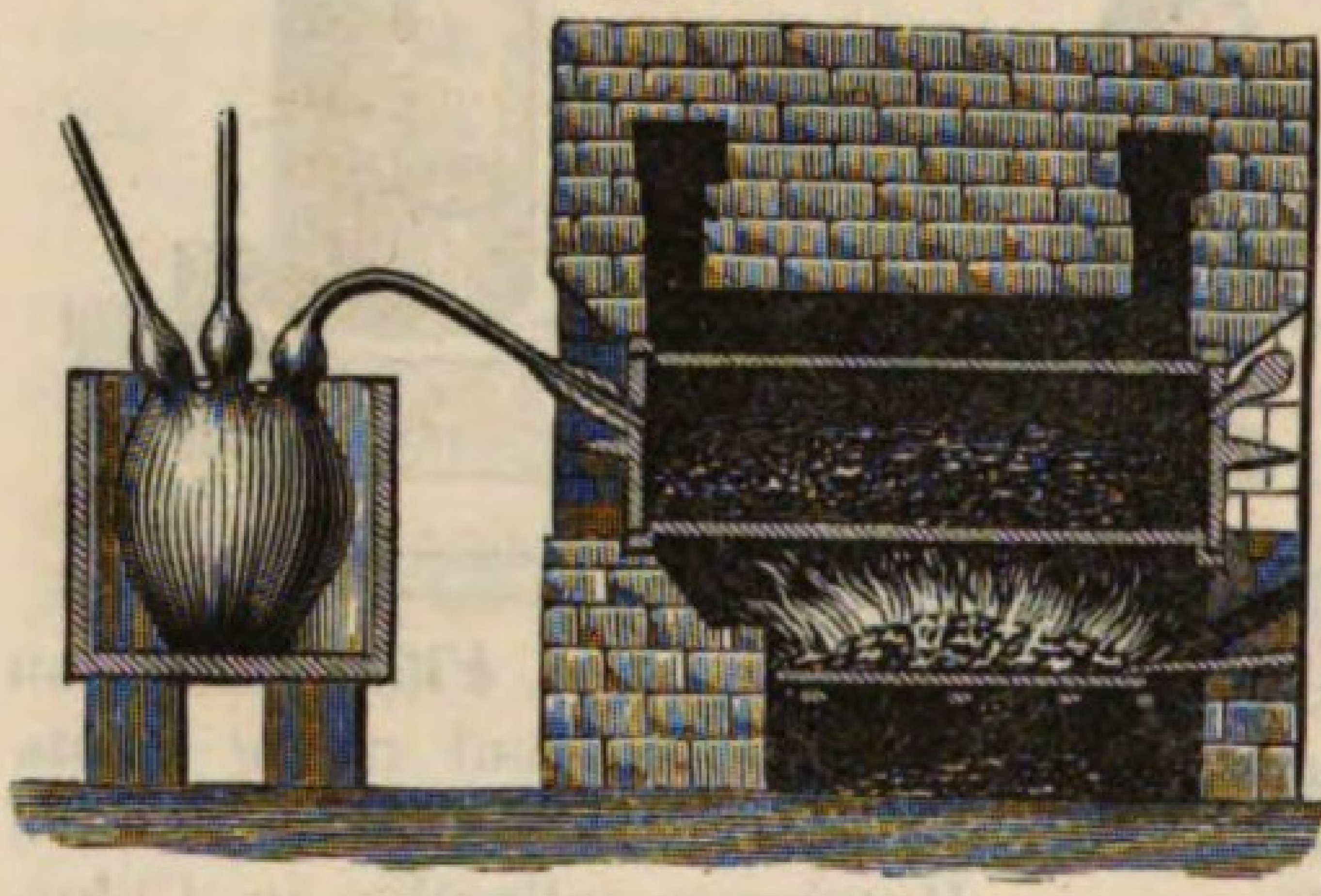
Bildung von Chlorwasserstoff.

§ 76. Das Wasserstoffchlorid, gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure oder auch Salzsäure, *Acidum Salis s. muriaticum,* wegen ihrer Gewinnung mittelst Kochsalzes, genannt, entsteht unmittelbar aus seinen Bestandtheilen, wenn beide in Gasform, zu gleichen Volumtheilen gemischt, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Die Vereinigung geschieht plötzlich und unter Explosion im Sonnenlichte, oder wenn das Chlorgas vorher der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen oder durch Elektrolyse des Chlorwasserstoffs gewonnen worden, — langsam und ohne Explosion im zerstreuten Tageslichte. Das

Product, welches ebenfalls gasförmig ist, beträgt bei gleicher Temperatur dem Volum nach ebensoviel als das Gemenge vor der Vereinigung; das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffgases ist demnach $= \frac{2,4502 + 0,069}{2} = 1,2596$. — Die gewöhnliche Bereitung des Wasserstoffchlorids geschieht unter Anwendung von Chlornatrium (Kochsalz) und anderthalbfach gewässerter Schwefelsäure (englische Schwefelsäure).

Bereitung der Salzsäure im Grossen,

Fig. 55.



Im Grossen bei Anwendung von Destillationsgefässen aus Gusseisen (Fig. 55), welche unmittelbar dem freien Feuer ausgesetzt werden, wird die englische Schwefelsäure unverdünnt und in solchem Verhältnisse angewandt, dass neutrales schwefelsaures Natron zurückbleibt, nämlich:

$$2NaCl + (3HO\,2SO^3) = 2NaOSO^3 + HO + HCl.$$

Die Erhitzung selbst wird allmälig bis zum Glühen der eisernen Cylinder gesteigert.

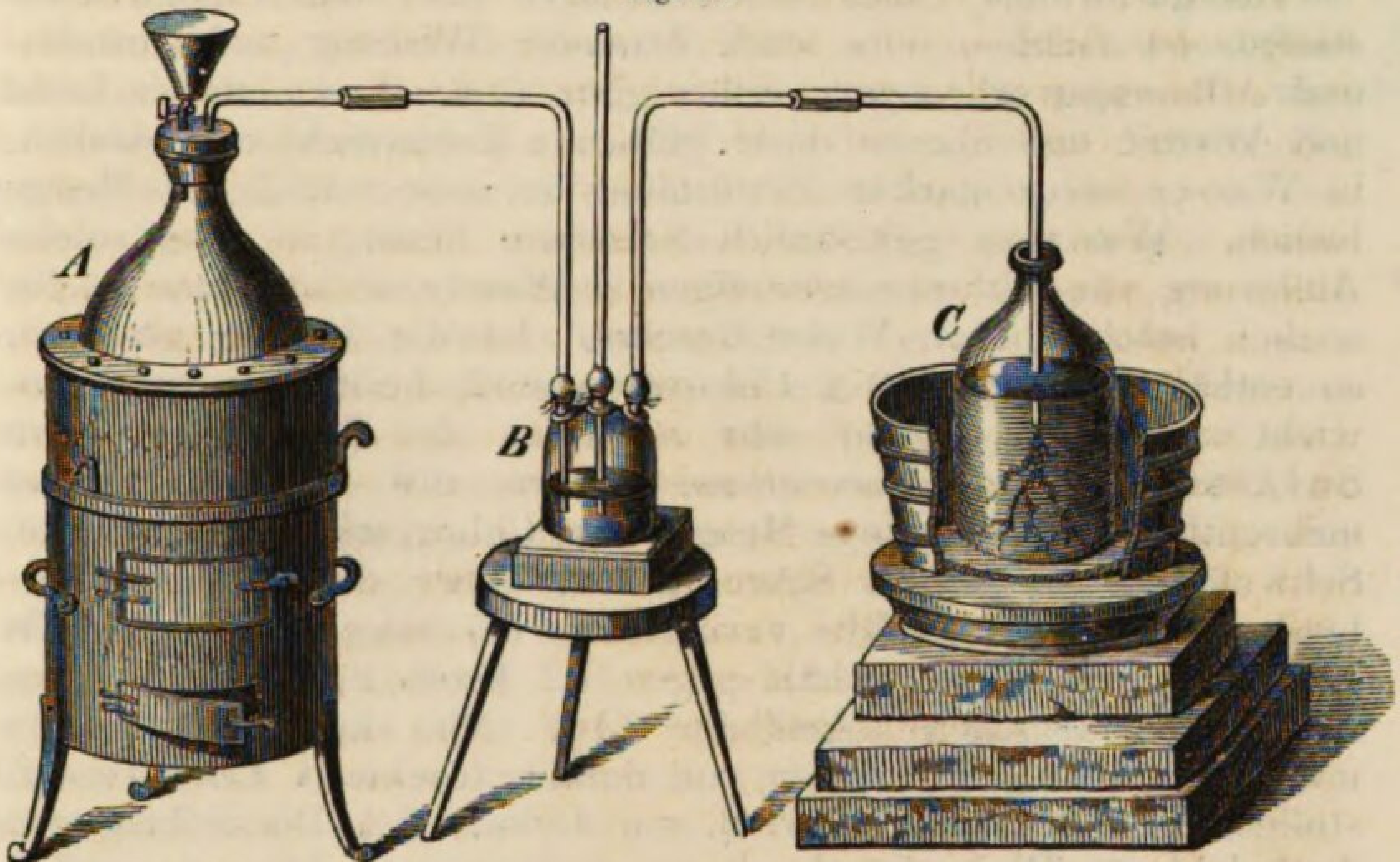
in pharmaceutischen Laboratorien.

Im Kleinen, wie z. B. in pharmaceutischen Laboratorien, bedient man sich gläserner Gefässe und wendet, um die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur vollenden zu können, auf 1 Aequiv. Kochsalz, 2 Aequiv. Schwefelsäure an und verdünnt dieselbe ausserdem noch vorher mit ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Wasser. Der Vorgang ist dann folgender:

$$\overbrace{NaCl}^{58,7} + (\overbrace{3HO\,2SO^3}^{107}) + \overbrace{Aq.}^{21} = NaOHO2SO^3 + HCl + Aq.$$

und die Gewichtsverhältnisse sind demgemäss in runden Zahlen: 6 Kochsalz, 11 englische Schwefelsäure und 2 Wasser. Das Kochsalz wird in zweifach schwefelsaures Natriumoxyd, welches im Destillationsgefässe zurückbleibt, und in Chlorwasserstoff verwandelt, welcher nebst dem Wasser, das von dem zweifach-schwefelsaurem Natron nicht gebunden wird, gasförmig entweicht. Fig. 56 stellt eine zur Ausführung dieser Operation passende Vorrichtung dar. *A* ist ein mit einer zweifach tubulirten Bleikappe versehener Kolben. In diesen wird das Kochsalz geschüttet und darauf die Kappe mittelst eines dicken Kittes aus Mehl, Leinmehl und Wasser luftdicht auflutirt, indem man mit diesem zunächst die Fugen ausfüllt, darauf noch einen dick damit überzogenen Leinwandstreifen mehrmals darüber windet und befestigt. Man setzt den Kolben in eine passende Sandkapelle,

Fig. 56.



Pharmaceutische Bereitung der Salzsäure.

verbindet ihn mittelst eines aus zwei, durch ein Kautschukrohr mit einander verbundenen Stücken bestehenden Gasableitungsrohrs mit dem ein wenig Wasser enthaltenden Zwischengefäss *B*, und dieses endlich durch ein zweites Rohr mit dem Recipienten *C*, welcher das zur Absorption bestimmte Wasser enthält und behufs der Abkühlung in einem Gefässe mit kaltem Wasser steht. Das Gasabführungsrohr darf nicht mehr als $^1/_3$ bis $^1/_2$ Zoll in das Wasser des Recipienten eintauchen und letzterer muss überhaupt so gestellt sein, dass er in dem Maasse, als die Flüssigkeit darin sich vermehrt, leicht niedriger gesenkt werden könne. Nachdem alles in dieser Weise zusammengesetzt und in dem zweiten Tubus der Bleikappe ein mit einem Hahn versehener Glastrichter mittelst eines durchbohrten Korks luftdicht befestigt worden, lässt man durch diesen Trichter die erkaltete Mischung aus englischer Schwefelsäure und Wasser langsam in den Kolben einfliessen. Es findet alsbald eine Wechselwirkung statt, unter Aufschäumen wird Chloswasserstoffgas entwickelt, welches die Luft aus dem Apparat heraustreibt und selbst dann von dem Absorptionswasser vollständig aufgenommen wird, nachdem es vorher in dem Zwischengefässe *B* die etwaigen fremden Beimengungen zurückgelassen hat. Sobald alle Säure eingetragen ist, erwärmt man den Kolben, zuerst sehr vorsichtig, bis sich der lockere Schaum verloren hat, dann nach und nach stärker, bis zum vollständigen Schmelzen seines Inhalts, und unterbricht die Operation, sobald das zweite Verbindungsrohr *b* sich stark erwärmt zeigt. Man nimmt bei *a* das Verbindungsrohr auseinander, hebt den Kolben aus dem Sande heraus und lässt nach einer Weile behutsam warmes Wasser durch den Trichter hineinfliessen, damit nach völligem Erkalten der Inhalt leichter daraus entfernt werden könne.

Die gasförmige Chlorwasserstoffsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist farblos, von stark ätzender Wirkung auf Geruchs- und Athmungswerkzeuge, verflüssigbar (vgl. S. 4), durch Licht und Wärme und ebenso durch glühende Kohle nicht veränderlich, in Wasser unter starker Erwärmung in sehr reichlicher Menge löslich. Was man gewöhnlich Salzsäure nennt, ist eine solche Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser, welche man in der soeben beschriebenen Weise bereitet. Ist die Lösung gesättigt, so enthält sie gegen 40 % Chlorwasserstoff, besitzt ein spec. Gewicht = 1,2 und raucht sehr stark an der Luft. Die rohe Salzsäure, *Acidum muriaticum crudum*, des Handels, welche mehrentheils durch geringe Mengen von Chlor, schwefeliger Säure, Schwefelsäure, arseniger Säure, Eisen, daher die gelbliche Färbung, und wohl auch Blei verunreinigt ist, zeigt gewöhnlich ein spec. Gew. = 1,16, enthält gegen 32 Proc. Säure, und deren Aequiv. ist demnach ungefähr = 114. Man kann diese Säure mit Vortheil dazu anwenden, um daraus trockenes Chlorwasserstoffgas zu entwickeln, so z. B. um Behufs der Darstellung von Aethylchlorür Weingeist damit zu sättigen, und benutzt zu diesem Zwecke den in der vorstehenden Fig. 56 dargestellten Apparat. Der Kolben *A* wird zur Hälfte mit der Säure angefüllt, darauf eine doppelt tubulirte Kautschukkappe mit Stöpsel überbunden, in deren einem Tubus eine lange Trichterröhre *a*, in dem zweiten ein Gasableitungsrohr luftdicht eingelassen sind. Durch dieses letztere Rohr ist der Kolben mit einer dreimündigen Woulfschen Flasche *B* verbunden, welche englische Schwefelsäure enthält. Lässt man nun durch den Trichter *a* englische Schwefelsäure in *A* einfliessen, so wird aus der darin enthaltenen conc. Salzsäure Chlorwasserstoffgas ausgetrieben, dieses darauf durch die in *B* enthaltene conc. Schwefelsäure entwässert und kann nun bei seinem Austritte aus *b* beliebig weitergeführt werden. Zuletzt wird die Gasentwickelung durch äussere Erwärmung des Kolbens *A* unterstützt. Der Rückstand in *A* und *B* kann mannigfaltig verwerthet werden, so z. B. zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zur Chlorbereitung, zur Fällung von Schwefelmilch aus Natrium- oder Kaliumsupersulfureten oder auch selbst zur Bereitung von Salzsäure aus Kochsalz nach der S. 124 beschriebenen Weise, nachdem man vorher den Schwefelsäuregehalt ermittelt hat.

Chlorwasserstoff und Wasser.

Officinelle Salzsäure.

§ 77. Die officinelle reine Chlorwasserstoffsäure, *Acidum muriaticum s. hydrochloratum s. chlorhydricum purum*, wird dargestellt, indem man die in der soeben beschriebenen Weise durch Destillation aus einem gläsernen Kolben gewonnene und in dem Recipienten *C* (Fig. 56) angesammelte flüssige Säure bis zum gesetzlich geforderten spec. Gewicht mit reinem Wasser verdünnt. Sie kann aber auch mit Vortheil, besonders in pharmaceutischen Laboratorien, aus der conc. rohen Salzsäure des Handels bereitet werden. Zu diesem Zwecke wird die rohe

Säure durch Zusatz von Wasser bis zu dem spec. Gewicht von 1,13 verdünnt, darauf in einem Kolben mit einigen langen Streifen von blankem Kupferblech, welche durch die ganze Flüssigkeitssäule hindurchragen, eine Zeit lang bei gelinder Wärme digerirt, sodann in eine tubulirte Retorte mit langem Halse, welche in ein Sandbad gestellt worden und mit einer geräumigen etwas Wasser enthaltenden Vorlage, wozu sehr zweckmässig ein weitmündiger gläserner Schwefelsäureballon benutzt werden kann, ohne Lutum verbunden ist, abgegossen und nun $^3/_4$ des Ganzen abdestillirt. Durch die Digestion mit dem Kupfer werden von den oben genannten Verunreinigungen der rohen Salzsäure das Chlor, die schwefelige Säure, welche übrigens beide nicht gleichzeitig vorkommen können, ferner die arsenige Säure, und durch Destillation die Schwefelsäure, das Eisen, das Blei und das aufgenommene Kupfer entfernt. Der Rückstand in der Retorte wird weggegossen, kann aber auch unbedenklich zur Bereitung von Chlor mittelst Braunsteins benutzt werden. Das Destillat hat ein spec. Gewicht = 1,12 oder etwas darüber und ist, wenn richtig verfahren, vollkommen rein. Umwandlung der rohen Salzsäure in reine.

Die officinelle reine Salzsäure ist eine klare farblose Flüssigkeit von ätzendem Geruche und stark ätzendem sauren Geschmack, besitzt ein spec. Gewicht = 1,12, enthält 24 $^1/_3$ % wirkliche Säure, und deren Aequiv. ist demnach = 150. Sie giebt beim Erwärmen Chlorwasserstoffgas ab, bis der Gehalt davon bis auf 20,27 % gesunken und der Siedepunkt auf 110 bis 112° C. gestiegen ist, wo die Säure nun unverändert überdestillirt. Eigenschaften der offic. reinen Salzsäure.

§ 78. Man erkennt die Salzsäure im Allgemeinen, wofern sie nicht allzusehr verdünnt ist, an dem Verhalten gegen rothes Bleihyperoxyd (Mennige), — welches damit erwärmt weiss wird und die Entwickelung von Chlorgas veranlasst, das sowohl durch den Geruch als auch durch die Wirkung auf in eine sehr verdünnte Lösung von Iodkalium getauchtes Stärkepapier erkannt werden kann. — Diese Reaction reicht nicht mehr aus, wenn es sich darum handelt, die Gegenwart von freier Salzsäure in einer sehr verdünnten sauren Flüssigkeit nachzuweisen. Man muss in solchem Falle die Flüssigkeit der Destillation unterwerfen und das Destillat mit Silberlösung prüfen. — Die Reinheit der Salzsäure geht hervor: Deren Erkennung und

a) aus der Farblosigkeit: eine gelbliche Färbung rührt in den meisten Fällen von Eisengehalt her, könnte aber auch durch einen Gehalt an Chlor, Brom oder Iod verursacht sein, oder endlich auch von hineingekommenen organischen Theilen herrühren. Eisen erkennt man, wenn man ein wenig Weinsäurelösung, darauf Salmiakgeist in Ueberschuss und endlich einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit zufügt, — die kleinste Spur Eisen giebt sich durche ine grünliche Färbung zu erkennen. Iod und Brom Prüfung auf Reinheit.

Prüfung der Salzsäure auf Reinheit.

werden mittelst Chloroforms erkannt, welches sich bei Gegenwart von Iod röthlich, von Brom gelblich färbt, im entgegengesetzten Falle farblos am Boden der Mischung ansammelt. Chlor wird bei Abwesenheit der beiden letzteren und von Schwefelsäure am sichersten mittelst einer klaren Lösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure, oder auch nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens aufgelösten Iodkaliums mittelst Chloroforms erhannt; doch ist es bei Ausführung dieser letzteren Prüfung erforderlich, dass das als Reagens angewandte Iodkalium vollkommen frei von iodsaurem Kali sei, was nur durch Krystallisation aus der Lösung in heissem, starkem Weingeist erzielt werden kann.

b) aus der vollständigen Flüchtigkeit: ein Rückstand beim Erhitzen einiger Tropfen auf einem blanken Platinbleche würde auf anorganische Beimengungen hindeuten.

c) aus dem Verhalten gegen blankes Kupfer: bringt man einen oder mehrere Tropfen von der fraglichen Säure auf einen blanken Streifen Kupferblech, erwärmt gelinde über der Weingeistlampe und spült dann mit destillirtem Wasser ab, so darf kein dunkler Beschlag auf dem Kupfer sich zeigen — das Gegentheil würde bei Abwesenheit von schwefeliger Säure auf Arsen hinweisen.

d) aus dem Verhalten gegen Chlorbaryum: reine Salzsäure erfährt beim Hinzufügen einiger Tropfen von einer verdünnten Chlorbaryumlösung keine Trübung, gegenfalls ist dieselbe schwefelsäurehaltig.

e) aus dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser: reine Salzsäure mit einem gleichen Volum gutem Schwefelwasserstoffwasser gemischt, giebt augenblicklich eine klare Mischung, worin auch nach längerer Zeit kein farbiger Niederschlag sich einstellen darf; eine augenblickliche weisse Trübung würde bei Abwesenheit der unter *a* genannten Verunreinigungen auf schwefelige Säure, ein nach einiger Zeit sich einstellender gelber Niederschlag auf Arsen, ein dunkler auf Kupfer oder Blei hinweisen.

Chemisches Verhalten des Chlorwasserstoffs.

§ 79. Der Chlorwasserstoff ist eine starke Säure, welche sehr viele Säuren, in gewissen Fällen sogar die Schwefelsäure,*) aus ihren Verbindungen mit Basen austreibt, obwohl sie selbst mit den basischen Metalloxyden keine Verbindungen eingeht, sondern mit denselben in Berührung die Erzeugung von Wasser und Chlormetallen (ehemals fälschlich salzsaure Salze, *Sales muriatici,* genannt) veranlasst. Mit Hyperoxyden, welche ein Alkalimetall zur Grundlage haben, giebt die wässerige Chlorwasserstoffsäure Chlormetall und Wasserstoffhyperoxyd (z. B. $BaO^2 + HCl + Aq$

*) Leitet man z. B. in eine gesättigte wässerige Lösung von schwefelsaurem Natron Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so wird fast alles Natron als Chlornatrium, welches in concentrirter Salzsäure unlöslich ist, niedergeschlagen.

$= BaCl + HO^2 + Aq$), mit den Hyperoxyden der Schwermetalle dagegen Wasser, Chlorüre und freies Chlor (z. B. $MnO^2 + 2HCl + Aq = 2HO + MnCl + Cl + Aq$). Metalle, welche bei Gegenwart einer Säure das Wasser zersetzen, üben auf die Chlorwasserstoffsäure eine ähnliche Wirkung aus; wie dort ein Sauerstoffmetall, so entsteht hier ein Chlormetall und Wasserstoff wird frei. War das betreffende Metall mit Schwefel verbunden, so tritt der Wasserstoff als Schwefelwasserstoff auf. Manche Schwefelmetalle sogar, deren metallische Grundlagen auf nassem Wege den Chlorwasserstoff nicht zersetzen, von der Chlorwasserstoffsäure daher nicht gelöst werden, geben im geschwefelten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung Chlormetall und Schwefelwasserstoff (Schwefelantimon). Die Chlorwasserstoffsäure ist eine Chlorsäure, d. h. Wasserstoff gesäuert durch Chlor, sie geht jedoch mit den Chloralkalimetallen keine salinischen Verbindungen (Chlorosalze) ein und weicht hierin wesentlich vom Sauerstoffwasserstoff und Schwefelwasserstoff ab. — Die wässerige Chlorwasserstoffsäure, gewöhnlich, wie schon erwähnt, Salzsäure genannt, gehört zu den wichtigsten Hilfsmitteln der analytischen Chemie und giebt ein sehr allgemeines Lösungsmittel für solche Körper ab, welche in Wasser nicht löslich sind und behufs näherer Untersuchung in den wässerigflüssigen Zustand übergeführt werden sollen. Insbesondere dient sie als Reagens für Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze, in deren Lösungen sie auch bei grösster Verdünnung weisse Niederschläge hervorruft, welche für diese Metalle charakteristisch sind. — Im concentrirten Zustande wirkt die Chlorwasserstoffsäure auf die meisten organischen Stoffe zerstörend ein, daher auch giftig auf lebende Körper, und auch hier ist in Wasser zerrührte gebrannte Magnesia das zweckmässigste Gegenmittel.

Verhalten des Chlorwasserstoffs gegen Sauerstoff- und Schwefelmetalle.

Chlorwasserstoffsäure als Reagens,

als Gift.

7. Brom.

$Br = 80$.

§ 80. Das **Brom**, *Bromum*, anfangs auch **Murid** genannt, wurde 1826 von **Balard**, Professor der Chemie zu Montpellier, in der Mutterlauge des Wassers des mittelländischen Meeres, worin es in Verbindung mit Alkalimetallen in geringer Menge sich vorfindet, entdeckt. Der Name Brom ist vom griechischen Worte *βρῶμος*, übeler Geruch, abgeleitet. Es findet sich in ähnlichem Verbindungszustande ausserdem noch in vielen muriatischen Mineralquellen, von denen besonders die zu Kreuznach reich daran sind, und im Wasser des todten Meeres in Palästina. Behufs der Gewinnung des Broms werden die chlor- und brommetallehaltigen Mutterlaugen zunächst mit Schwefelsäure allein, um den grössern Theil des Chlors als Chlorwasserstoff auszutreiben, und dann mit einem Zusatze von Braunstein, oder auch unmittelbar mit etwas

Vorkommen und Gewinnung des Broms.

Salzsäure und Braunstein destillirt. Durch das erzeugte Chlor werden die Brommetalle zersetzt und das freigewordene Brom destillirt über. Es wird in stark erkalteten Vorlagen aufgefangen.

Eigenschaften des Broms.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, dreimal dichter als Wasser, sehr ätzend und von höchst erstickendem, Geruchs- und Athmungswerkzeuge in hohem Grade verletzendem Geruche, erstarrt unter — 7° unter starker Zusammenziehung zu einer bleigrauen krystallinischen Masse, siedet bei + 63° C., erfordert über 40 Th. Wasser zur Lösung, weniger vom Weingeist und Aether, welche jedoch dadurch allmälig zersetzt werden. Die wässerige Lösung (Bromwasser, *Aqua bromata*) ist orangegelb und wirkt auf farbige, riechende und miasmatische Stoffe dem Chlor ähnlich. Aether und Chloroform mit einer wässerigen Bromlösung geschüttelt, entziehen derselben das Brom und färben sich gelb, die ätherische Lösung schwimmt oben auf, die Chloroformlösung sinkt unter. Kalilauge mit der einen und der anderen von diesen Lösungen geschüttelt, nimmt das Brom im Zustande von Bromkalium und bromsaurem Kali auf.

Chemisches Verhalten.

Das Zeichen des Broms ist Br, das Aequivalent = 80, im gasförmigen Zustande sind 2 Vol. Bromgas einem Vol. Sauerstoffgas gleichwerthig, daher auch das Aequiv. des Broms zuweilen durch B_r^2 ausgedrückt wird. Es verbindet sich mit Wasserstoff unmittelbar und mittelbar zu saurem Bromwasserstoff (Wasserstoffbromid, *Bromidum hydricum*, auch Bromwasserstoffsäure, *Acidum bromhydricum s. hydrobromicum* genannt) = HBr, welcher im Zustande wässeriger Lösung am besten durch Zersetzung von Brombaryum durch verdünnte Schwefelsäure, oder auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte wässerige Bromlösung bereitet werden kann. Die im ersten Falle vom schwefelsauren Baryt, im zweiten Falle vom Schwefel durch Filtration getrennte saure Flüssigkeit wird durch eine fractionirte Destillation concentrirt und von der beigemengten Schwefelsäure befreit. — Mit den Metallen vereinigt sich das Brom unmittelbar zu Brommetallen (*Brometa*), welche jedoch, wie die entsprechenden Chlormetalle, noch auf verschiedene andere mittelbare Weise sich herstellen lassen. Sie haben überhaupt mit den entsprechenden Chlormetallen viel Aehnlichkeit, sind aber speciell daran erkenntlich, dass sie, mit Braunstein und zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt und dann erhitzt, orangegelben Bromdampf ausgeben. Wird die wässerige Lösung mit etwas starkem Chlorwasser oder mit etwas Chlorkalklösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, die Mischung dann mit Aether oder Chloroform geschüttelt, so wird das durch Wirkung des Chlors freigewordene Brom von diesen Flüssigkeiten aufgenommen, und es treten die oben beschriebenen Erscheinungen auf. Eisenchlorid zersetzt die Brommetalle nicht (vgl. § 81). Die quantitative Bestimmung des

Erkennung der Brommetalle.

Broms geschieht in ähnlicher Weise wie die des Chlors durch Uebertragung desselben auf Silber, also als Bromsilber; sie erfordert jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlormetallen einige Vorsichtsmaassregeln, da das Verhalten der Brommetalle zur Silberlösung der der Chlormetalle vollkommen gleicht, das Bromsilber auch gegen Lösungsmittel dem Chlorsilber sich sehr ähnlich verhält. Es ist zunächst nöthig, das Brom möglichst zu concentriren, was dadurch am leichtesten erreicht wird, dass man es sammt dem Chlor auf Natrium überträgt und das eingetrocknete Gemisch aus Chlor- und Bromnatrium mit Weingeist von 90 Proc. behandelt, welcher alles Bromnatrium, das Chlornatrium aber nur zum kleinsten Theile löst. Der weingeistige Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Silberlösung gefällt und mit dem zum grössten Theil aus Bromsilber bestehenden Niederschlag wie in § 450 angegeben verfahren. Quantitative Bestimmung des Broms.

Gegen Sauerstoff verhält sich Brom, ähnlich dem Chlor, passiv, doch ist von Bromsauerstoffverbindungen bis jetzt nur die der Chlorsäure entsprechende bekannt, nämlich die Bromsäure, *Acidum bromicum*, BrO^5, welche auch unter ähnlichen Verhältnissen erzeugt wird. — Mit Schwefel und Chlor vereinigt sich Brom unmittelbar zu Verbindungen von geringer Beständigkeit. Brom und Sauerstoff.

8. Iod.

I = 127.

§ 81. Das Iod, *Iodum*, früher auch Iodine, *Iodina*, genannt, wurde 1811 von Courtois, einem technischen Chemiker zu Paris, zufällig bei Bearbeitung einer aus der Asche von Strandpflanzen gewonnenen rohen Soda entdeckt, darauf von Gay-Lussac näher erforscht und wegen der so charakteristischen Farbe seines Dampfes mit obigem, vom griechischen Worte *ἰωειδής*, veilchenfarbig, abgeleiteten Namen belegt. Es kommt natürlich nie frei vor, sondern meistens im Zustande chemischer Verbindung mit Metallen, besonders Alkalimetallen, in vielen Soolquellen und im Meere, ebenso auch in organischen Ueberresten, die einstens vom Meere überfluthet wurden, z. B. in den Steinkohlen; es macht ausserdem einen integrirenden Bestandtheil aller im Meere lebenden Organismen und davon abstammenden Producte aus, so des von *Gadus Morrhua* und anderen Gadusarten gelieferten sogenannten Leberthranes. Das wesentliche Material zur Gewinnung des Iodes liefern aber die Strandpflanzen und die vom Meere ausgeworfenen Tange, besonders *Fucus crispus*. Diese werden verbrannt, die zusammengeschmolzene Asche (Varec oder auch Kelp genannt) wird mit Wasser ausgezogen, die gewonnene Lauge durch successives Einkochen und Erkaltenlassen von den krystallisirbaren Salzen (schwefelsaures Kali und Natron, Chlornatrium und -kalium) möglichst befreit, darauf durch Schwe- Vorkommen des Iods.

Gewinnung des Iods.

felsäure neutralisirt und durch Chlor die darin enthaltenen Iodmetalle zerlegt, so dass das wenig lösliche Iod krystallinisch sich niederschlägt, oder die Lauge wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure erwärmt, um die schwefelige und unterschwefelige Säure zu entfernen, und endlich mit einem Zusatz von Braunstein oder noch besser von Eisenchlorid, wie zuerst von H. Schwarz vorgeschlagen worden, destillirt, wobei das abgeschiedene Iod in den Vorlagen sich ansammelt. Die Ausscheidung des Iods aus Iodmetallen durch Eisenchlorid wird durch die Unfähigkeit des Iods, mit Eisen eine dem Eisenchlorid entsprechende höhere Verbindungsstufe (Eiseniodid) einzugehen, bedingt. Kommt daher ein in Wasser gelöstes Iodmetall mit Eisenchlorid in Wechselwirkung, so wird letzteres zu Eisenchlorür reducirt, während das übrige Chlor an das Metall, womit das Iod verbunden ist, tritt und das Iod frei macht, nämlich:

$$MeI + Fe^2Cl^3 + Aq = 2FeCl + MeCl + I + Aq.$$

In ähnlicher Weise wirkt schwefelsaures Eisenoxyd, nämlich:

$$MeI + Fe^2O^3 3SO^3 + Aq = 2FeOSO^3 + MeOSO^3 + I + Aq.$$

Sind in der Mutterlauge gleichzeitig Brommetalle enthalten, so bleiben diese unzersetzt. — Das gewonnene Iod wird in leinenen Säcken gesammelt, durch Abfliessenlassen und Auspressen vom Wasser möglichst befreit und durch Sublimation raffinirt.

Eigenschaften des Iods.

Das Iod kommt in dem Handel in schwarzgrauen, metallglänzenden krystallinischen Blättern oder Blättchen vor, ist sehr weich, schwierig zu zerreiben, besitzt ein spec. Gewicht nahe = 5, riecht eigenthümlich, schwach chlorähnlich, schmeckt herbe, zusammenschrumpfend, färbt die Haut, wie überhaupt jedes organische Gewebe, braun, wirkt in grösseren Dosen giftig; erhitzt schmilzt es bei + 107° C., siedet bei 180° und bildet einen dunkelvioletten Dampf, welcher für das Iod so äusserst charakteristisch. In offenen Gefässen verdampft es übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur. Von reinem Wasser wird es nur in sehr geringer Menge gelöst. Die Angaben in Betreff des Löslichkeitsverhältnisses schwanken zwischen $^1/_{500}$ und $^1/_{7000}$. Die Lösung hat eine gelblich-bräunliche Farbe. Wasser, welches Salze, namentlich Ammoniumsalze, aufgelöst enthält, löst Iod in weit grösserer Menge als reines Wasser auf. Am reichlichsten wird es aber von Lösungen von Iodwasserstoff und in Wasser löslichen Iodmetallen aufgenommen. Stärkster Weingeist nimmt $^1/_{10}$ seines Gewichts

Iodtinctur.

Iod auf. Diese Lösung ist unter dem Namen **Iodtinctur** (*Tinctura Iodi*) officinell. Beim Vermischen mit Wasser wird der grösste Theil des Iods in Gestalt kleiner krystallinischer Blättchen daraus abgeschieden, daher auch eine solche concentrirte geistige Lösung zur innern Anwendung durchaus ungeeignet ist. Das passendste Mittel zur Auflösung des Iodes behufs der arzneilichen Anwendung ist überhaupt eine Auflösung von Iodkalium.

Eine solche Auflösung, aus 30 Granen Iodkalium, 20 Granen Iod und 1 Unze Wasser bestehend, ist unter dem Namen Lugol's Iodsolution bekannt. Das Iod ist ausserdem noch in reichlicher Menge in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Die aetherische, spirituöse und salinische Lösung des Iods haben alle eine mehr oder weniger dunkelbraune Farbe, je nach der Menge des aufgelösten Iods. Die Lösungen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen sind violettroth gefärbt; auch ist das Färbungsvermögen des Iods für diese letzteren Flüssigkeiten ausserordentlich gross, und nicht minder gross auch das Aneignungsvermögen derselben Flüssigkeiten für Iod. Wird z. B. eine wässerige Iodlösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so entziehen diese der wässerigen Flüssigkeit alles Iod und sammeln sich bei ruhigem Stehen am Boden des Gefässes, worin die Mengung geschehen, durch das aufgenommene Iod mehr oder weniger tiefroth gefärbt, an. Nicht minder merkwürdig ist auch das Verhalten des freien Iods zum Stärkemehl, wovon es aus jedweder, wenn auch höchst verdünnten wässrigen Lösung mit blauer Farbe niedergeschlagen wird, daher auch in heissem Wasser aufgequollene Stärke mit zu den empfindlichsten Erkennungsmitteln des freien Iods gehört. Lösungsmittel des Iods.

Man hat in neuerer Zeit versucht, das Iod in der Form von sogenannter Iodstärke (*Amylum iodatum*) in arzneiliche Anwendung zu nehmen, und zwar, wie es scheint, nicht ohne Erfolg, besonders bei Kindern. Die Darstellung geschieht am besten folgendermaassen. 160 Gran bestes Stärkemehl werden mit etwas Wasser angerührt, dieser Brei unter Hinzufügung von 7 Unzen Wasser in einen gläsernen Setzkolben gegossen, und in dieses Gemisch aus einem zweiten Kolben, worin Wasser über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge im Sieden erhalten wird, mittelst eines darin luftdicht befestigten Dampfableitungsrohrs siedendheisser Wasserdampf unter öfterem Umschütteln eingeleitet, bis alles Stärkemehl zu einer klaren schleimigen Flüssigkeit gelöst ist. Man fügt nun zu diesem 100 Gr. fein zerriebenes Iod zu, fährt mit dem Einleiten des Dampfes noch einige Minuten fort und lässt dann erkalten. Man erhält auf diese Weise eine vollkommen homogene, intensiv blaue Flüssigkeit, worin, nachdem man das Gewicht des Ganzen durch Hinzufügung der erforderlichen Wassermenge auf 5000 Gran gebracht hat, $^1/_{50}$ ihres Gewichts an Iod aufgelöst, also 2 Gr. Iod in 100 Granen, enthalten ist. Indem man in dieser Flüssigkeit, so lange sie noch heiss ist, ein gleiches Gewicht feinen Zucker auflöst, erhält man den Iodstärke-Syrup (*Syrupus Amyli iodati*), welcher genau $^1/_{100}$, in der Unze also sehr nahe 5 Grane, Iod enthält. — Wird die in der so eben beschriebenen Weise gewonnene flüssige Iodstärke mit einem Uebermaasse von stärkstem Weingeiste vermischt, so wird das Iodstärkemehl in Gestalt eines dunkelblauen Pulvers niedergeschlagen. Iodstärke. Iodsyrup.

Man erkennt das Iod als solches leicht an den oben beschriebenen äusseren Kennzeichen und ganz besonders an den violetten Dämpfen, welche es beim Erhitzen in einem engen Probircylinder entwickelt. In einfacher Lösung, dieselbe sei noch so verdünnt, wird es am leichtesten und unzweideutigsten mittelst Chloroforms oder dünnen Stärkekleisters erkannt. — Die gute Beschaffenheit Erkennung des Iods.

ergiebt sich hinreichend aus der vollständigen Trockenheit, der vollständigen Verflüchtigbarkeit beim Erhitzen einer kleinen Probe im Porcellantiegel über der Weingeistlampe in freier Luft, endlich aus der schnellen und vollständigen Löslichkeit in 20 Th. höchst rectificirten Weingeistes.

Chemisches Verhalten des Iods.

§ 82. Das Zeichen des Iods ist I, das Aequivalent = 127, entsprechend 2 Vol. Ioddampf, dessen spec. Gew. 8,7 beträgt. Das chemische Verhalten des Iods ist im Allgemeinen dem des Chlors und Broms sehr ähnlich, doch sind die Verbindungen, die es mit andern Körpern eingeht, mehrentheils von geringerer Beständigkeit als die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Mit Wasserstoff kann es nur auf mittelbarem Wege in Verbindung gebracht werden. Das Wasserstoffiodid, *Iodidum hydricum*, = IH, ist ebenfalls ein sehr saurer Körper, daher es auch gewöhnlich Iodwasserstoffsäure, *Acidum iodhydricum s. hydroiodicum*, genannt wird.

Iodwasserstoffsäure.

Die wässerige Iodwasserstoffsäure kann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Iodwasserstoffs noch weniger als die wässerige Bromwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie die wässerige Chlorwasserstoffsäure dargestellt werden. Man verfährt erforderlichen Falls am besten folgendermaassen: Ein Theil fein zerriebenen Iods wird in einem weitmündigen Glase mit 30 Theilen Wasser übergossen und in diese Mischung unter fortdauerndem Umschütteln ein Strom Schwefelwasserstoffgases eingeleitet, bis alles Iod verschwunden und die Flüssigkeit rein milchweiss geworden. Man unterbricht jetzt das Einströmen des Gases, nimmt die Flasche hinweg, schüttet allmälig noch zwei Theile fein zerriebenen Iods hinzu und schüttelt wohl um, bis alles Iod gelöst ist und die Flüssigkeit eine tief dunkelbraune Farbe angenommen hat. Man beginnt nun mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases von Neuem und fährt abermals so lange damit fort, bis alle braune Farbe der Flüssigkeit verschwunden, eine rein milchweisse an deren Stelle getreten und die Mischung stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Man giesst die trübe Flüssigkeit in ein Glas mit gut eingeriebenem Glaspropfen, lässt sie klar werden, trennt dann die Flüssigkeit durch behutsames Abgiessen und Filtriren von dem abgelagerten Schwefel, süsst das Filter mit etwa 6 Theilen gutem Schwefelwasserstoffwasser aus, bringt endlich das Ganze in eine tubulirte Retorte, deren langer Hals bis in die Wölbung einer Vorlage hinabreicht, und destillirt bei raschem Feuer sechs Theile davon ab. Man lässt erkalten, giesst den Rest in ein vorher tarirtes Gefäss, fügt, wenn es weniger als 30 Th. betragen sollte, die erforderliche Menge heisses destillirtes Wasser zu und verschliesst dann das Gefäss mit einem luftdicht schliessenden Stöpsel, welchen man vorher noch mit etwas Talg bestrichen. Das Destillat in der Vorlage ist fast nur schwefelwasserstoffhaltiges Wasser und wird weggegossen.

Die in der eben beschriebenen Weise gewonnene wässerige Iodwasserstoffsäure enthält nahe $^1/_{10}$ ihres Gewichtes reine Säure, schmeckt stark sauer, ist geruch- und farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft sehr bald gelb und bei dauerndem Luftzutritte allmälig immer dunkler, indem durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft ein Theil des Wasserstoffs oxydirt wird, das hierbei frei gewordene Iod aber gelöst bleibt und der Flüssigkeit jene Farbe ertheilt. Durch Einbringen von etwas Kupferspähnen in das Aufbewahrungsgefäss kann nach R. Böttger's Erfahrung dieser Uebelstand umgangen werden, indem in solchem Falle das freigewordene Iod an das Kupfer übergeht und Kupfer-

iodür erzeugt, welches in der Säure unlöslich ist. Die letztere bleibt daher dauernd farblos und klar. Eine ähnliche entwasserstoffende Wirkung wie die atmosphärische Luft üben auch viele sauerstoffreiche chemische Verbindungen aus, so salpetrige Säure, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure. Letzteres, verbunden mit der geringeren Flüchtigkeit der wässerigen Iodwasserstoffsäure, ist auch Ursache, dass diese nicht in ähnlicher Weise wie die Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Iodalkalimetalle gewonnen werden kann. — Die wässerige Iodwasserstoffsäure kann in einer Retorte bis zu dem spec. Gewichte von 1,7 concentrirt werden, wobei sie den höchsten Siedepunkt (125 — 128° C.) hat und 56,38 % reine Säure enthält.

Aus der chemischen Vereinigung des Iods mit Metallen gehen die Iodmetalle, *Iodeta*, hervor, welche auf verschiedene Weise, je nach der Art des Metalls und je nach den Eigenthümlichkeiten der resultirenden Verbindungen, dargestellt werden können. Man bereitet nämlich die Iodmetalle *a*) durch unmittelbares Zusammenbringen der trockenen Bestandtheile und gelindes Erwärmen (Iodarsen, Iodantimon), *b*) durch Aufeinanderwirken der Bestandtheile innerhalb Wasser (Iodeisen, Iodzink, Iodcadmium), *c*) durch Einwirkenlassen von wässeriger Iodwasserstoffsäure auf die Oxyde, die Oxydhydrate oder die kohlensauren Verbindungen der betreffenden Metalle (Iodnickel, Iodcobalt, die Iodalkalimetalle), *d*) durch Fällung, wenn die zu erzielende Verbindung in Wasser unlöslich ist, in Folge wechselseitiger Zersetzung eines in Wasser gelösten Iodmetalles und eines in Wasser gelösten Salzes des betreffenden Metalles (Iodblei, Iodwismuth, Iodkupfer, Iodquecksilber, Iodsilber), *e*) durch Auflösen von Iod in der wässerigen Lösung des Oxyds, wobei gleichzeitig ein iodsaures Salz entsteht (die Iodalkalimetalle), oder endlich *f*) durch Zersetzung eines in Wasser gelösten Iodmetalles mittelst des in Wasser gelösten kohlensauren Salzes, dessen metallisches Radical man in Verbindung mit Iod überführen will (Iodkalium, Iodnatrium). — Mit manchen Metallen geht Iod Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, so mit Quecksilber (Quecksilberiodür, *Iodetum hydrargyrosum*, Quecksilberiodid, *Iodetum hydrargyricum*). Endlich gehen auch gewisse Iodmetalle weitere Verbindungen untereinander ein, welche man als Iodsalze, *Iodosalia*, bezeichnen könnte; so vereinigt sich Iodkalium mit Quecksilberiodid zu Iodquecksilberkalium, *Iodetum hydrargyrico-kalicum s. Iodhydrargyras kalicus*. Von den Iodmetallen sind diejenigen, welche ein Alkalimetall und ebenso Eisen, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt als Grundlage enthalten, in Wasser und Weingeist löslich; unlöslich sind die Verbindungen mit den meisten basischen Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, so mit Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber. Das Iodsilber ist in Salpetersäure und Salmiakgeist unlöslich und durch letzteres besonders von Chlor- und Bromsilber unterschieden. Die in Wasser löslichen Iodmetalle bringen daher in den Lösungen solcher Metallsalze, deren metallische Grundlage mit

Iodmetalle.

Iodsalze.

Erkennung der Iodmetalle.

Iod eine unlösliche Verbindung eingeht, Niederschläge hervor, welche eben aus solchen unlöslichen Iodmetallverbindungen bestehen. Indem nun manche von diesen Niederschlägen charakteristisch gefärbt sind, z. B. die durch Auflösungen von Quecksilbersalzen hervorgebrachten, so können in gewissen Fällen die betreffenden Metallsalze oder vielmehr deren Lösungen als Erkennungsmittel (Reagens) für in Wasser lösliche Iodmetalle benutzt werden, und umgekehrt. Als hauptsächliches Erkennungsmittel der Iodmetalle gilt aber deren Verhalten gegen Chlor, Eisenchloridlösung und Untersalpetersäure und gleichzeitig das oben beschriebene eigenthümliche Verhalten des freien Iods gegen Stärkekleister, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die meisten Iodmetalle nämlich, ganz besonders aber die in Wasser löslichen, werden durch Chlor, Eisenchloridlösung und Untersalpetersäure zersetzt und das Iod daraus abgeschieden. Bringt man nun die Mischung mit Stärkekleister zusammen, so färbt sich dieser blau; schüttelt man die Mischung mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so nehmen diese das freie Iod auf und sammeln sich bei ruhigem Stehen röthlich oder violett gefärbt am Boden des Probircylinders an. Bei Anwendung von Chlorwasser zum Freimachen des Iods muss ein Ueberschuss des ersteren möglichst vermieden werden, indem durch Bildung von Chloriod oder von Iodsäure und Chlorwasserstoff die Reaction gleich wieder aufgehoben wird. Am besten stellt man die Prüfung in der Weise an, dass man zunächst eine kleine Probe von der Lösung des zu prüfenden Körpers mit etwas dünnem Stärkekleister vermischt, dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und endlich Chlorwasser mittelst eines Glasstabes oder einer Tropfröhre tropfenweise zusetzt. Bei Anwendung von Untersalpetersäure, und zwar am besten in Form eines Gemisches aus rauchender rother Salpetersäure und Schwefelsäure, und ebenso von Eisenchlorid ist ein Ueberschuss ohne Nachtheil. Bei den in Wasser unlöslichen Iodmetallen tritt die Reaction am sichersten ein, wenn eine kleine Probe davon zunächst mit einigen Tropfen rother Salpetersänre angerührt und dann dünner Stärkekleister zugefügt wird. Noch sicherer verfährt man aber bei solchen Verbindungen, wenn man etwas von dem betreffenden Körper mit einem Uebermaass von Natronkalk mengt, das Gemeng in einer engen Probirröhre bis zum Glühen erhitzt, den Rückstand mit Wasser auskocht, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure sauer macht und mit dieser Lösung die Prüfung mit rother Salpetersäure und Stärkekleister oder Chloroform anstellt. — Um Iod in organischen Producten zu ermitteln, müssen diese vorher mit Aetzkalilauge durchdrungen und dann eingeäschert werden. Die Asche wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug wird mit Schwefelsäure fast neutralisirt, hierauf durch Verdunsten concentrirt, das schwefelsaure Kali durch Krystallisation zum grössten Theile abgeschieden und die Mutterlauge in

Erkennung des Iods in organischen Stoffen.

derselben Weise, wie S. 57 angegeben, weiter behandelt und geprüft. — Ein weiteres, sehr empfindliches Reagens für aufgelöste Iodmetalle, welches vorzugsweise behufs der quantitativen Bestimmung des Iods angewandt wird, ist eine Auflösung von Palladiumchlorür — sie ruft eine dunkelbraune Färbung und demnächst einen schwarzen Niederschlag von Palladiumiodür hervor, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen PdI entspricht. Nun ist $PdI = 53{,}3 + 127 = 180{,}3$; folglich $\frac{180{,}3}{127} = 1{,}42$ und demnächst $\frac{\times PdI}{1{,}42} = \times I$, d. h. jedwede Menge bei einer analytischen Untersuchung gewonnenen Palladiumiodürs giebt durch Division mit 1,42 als Quotient die entsprechende Gewichtsmenge Iod. — Quantitative Bestimmung des Iods.

§ 83. Iod und Sauerstoff. — Gegen Sauerstoff verhält sich Iod als ein Säureradical, dessen zwei bekannte Oxydationsstufen in ihrer Zusammensetzung den beiden höheren Oxydationsstufen des Chlors, der Chlorsäure und Ueberchlorsäure, entsprechen; sie werden daher auch diesen ähnlich Iodsäure $= IO^5$ und Ueberiodsäure $= IO^7$ benannt. Die Iodsäure entsteht unter ähnlichen Verhältnissen, wie die Chlorsäure, nämlich bei der Einwirkung von Iod auf wässerige Auflösungen von alkalischen Oxyden. Es entsteht ein Iodmetall und ein iodsaures Salz, welches als mehrentheils wenig löslich grösstentheils ungelöst zurückbleibt. Die Iodsäure entsteht auch, wenn Iod mit höchst concentrirter Salpetersäure behandelt wird, und zwar ist dies die kürzeste Gewinnungsweise, welche am besten in einem lang- und enghalsigen Kolben, worin man 1 Th. Iod mit 5 Th. Salpetersäure von 1,55 übergiesst und bis zum Verschwinden allen Iods erhitzt, ausgeführt wird. 3 Th. Iod liefern sehr nahe 4 Th. Säure. Die Iodsäure ist im reinsten Zustande fest und krystallinisch. — Sowohl die reine Säure, als auch deren Salze, werden beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Mischung färbt sich gelb und Chlor wird frei. Wässerige schwefelige Säure fällt aus der Lösung der Iodsäure und ihrer Salze Iod nieder, welches bei Zusatz von mehr schwefeliger Säure wieder verschwindet, indem Iodwasserstoff und Schwefelsäure entstehen. Man kann dieses Verhalten der schwefeligen Säure benutzen, um Iodsäure und iodsaure Salze als solche auch in der kleinsten Menge zu erkennen. Man bringt in einem Probircylinder einen Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit oder von der Lösung des fraglichen Körpers mit Chloroform zusammen und fügt dann unter Umschütteln von einer starkverdünnten wässerigen schwefeligen Säure zu — bei Anwesenheit von Iodsäure färbt sich das Chloroform durch Aufnahme des freigewordenen Iods roth. Ein Ueberschuss von schwefeliger Säure muss natürlich vermieden werden. In Ermangelung von schwefeliger Säure kann man auch

Iodsauerstoffverbindungen.

Bereitung von Iodsäure.

Schwefelwasserstoffwasser anwenden, denn Schwefelwasserstoff scheidet ebenfalls aus Iodsäure Iod aus, welches beim Einleiten von weiteren Mengen von Schwefelwasserstoffgas zu Iodwasserstoff wird, während die Mischung durch Ausscheidung von Schwefel sich weiss trübt. — In der Hitze werden die iodsauren Salze zersetzt, es entweicht Sauerstoff, in manchen Fällen auch Iod und es bleibt ein Iodmetall (z. B. bei iodsaurem Kali), oder ein Gemenge aus solchem und Oxyd (z. B. beim iodsauren Natron und dem iodsauren Kalk), oder endlich ein Gemenge aus Oxyd und überiodsaurem Salze (z. B. beim iodsauren Baryt) zurück. Die Ueberiodsäure entsteht ausser in dem eben bezeichneten Falle besonders beim Einleiten von Chlorgas in eine, überschüssiges Alkali enthaltende, heisse Lösung von iodsaurem Alkali. Die Ueberiodsäure und deren Salze sind weit beständiger, als die Iodsäure und die Iodsäuresalze.

Iodschwefel. Iod und Schwefel. Iod und Schwefel lassen sich leicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, was am besten in einem gewöhnlichen Arzneiglase, welches man in einem Tiegel mit Sand umgeben bei gelindem Feuer erhitzt, ausgeführt werden kann. Ein Gemenge aus 4 Gewichtstheilen Iod und 1 Gewichtstheile Schwefel, was sehr nahe 2 Aequivalenten des letzteren auf 1 Aequiv. des ersteren entspricht, liefert, auf diese Weise behandelt, eine stahlgraue, glänzende, krystallinische Masse (*Sulfur iodatum s. Iodum sulfuratum*). Dieser Iodschwefel ist eine sehr lose Verbindung, welche schon beim Liegen an der Luft Iod entlässt und durch Weingeist vollständig in sich auflösendes Iod und zurückbleibenden Schwefel zerlegt wird.

Iod und Chlor. Iod vereinigt sich mit Chlor in zwei Verhältnissen, nämlich zu Iodchlorür, *Chloretum iodosum*, $= ICl$,
Chloriod. und zu Iodchlorid, *Chloretum iodicum*, $= ICl^3$. Die erstere Verbindung wird nicht selten bei der Verfertigung von Lichtbildern angewandt und kann zu diesem Zwecke auf verschiedene Weise dargestellt werden. Am reinsten wird es erhalten durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Iod und 4 Thln. chlorsaurem Kali aus einer tubulirten Retorte, wobei in letzterer iodsaures und überchlorsaures Kali zurückbleibt, unter Entwickelung von Sauerstoffgas das Iodchlorür überdestillirt und als eine rothbraune ölige Flüssigkeit in der Vorlage sich ansammelt. Oder man behandelt Iod mit concentrirtem Königswasser, schüttelt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether, welcher das Chloriod aufnimmt, scheidet alsdann die ätherische Lösung ab, wäscht sie einigemal mit Wasser und lässt zuletzt den Aether freiwillig verdunsten, wo dann flüssiges Chloriod rein zurückbleibt (Bunsen). Weniger rein zwar, aber mit weit geringeren Kosten kann das Iodchlorür auch folgendermaassen gewonnen werden: In eine Flasche von 8 Unzen räumlichem Inhalt wird eine Unze Iod gethan und durch Erwärmen der Flasche zum Schmelzen

gebracht. Sobald dies geschehen, wird die Flasche umhergeschwenkt, so dass das Iod über die ganze innere Oberfläche sich verbreitet und daselbst erstarrt. Man leitet hierauf Chlorgas hinein, so lange es noch absorbirt wird, oder bis alles Iod in eine gelbliche weisse Masse (Iodchlorid) verwandelt ist, fügt dann noch 2 Unzen Iod und 1 Unze Wasser hinzu und verschliesst die Flasche mit einem Glaspropfen, worauf Alles sehr bald zu einer rothbraunen öligen Flüssigkeit zerfliesst. — Das Einfach-Chloriod bildet eine ölige Flüssigkeit von rothbrauner Farbe, riecht stechend nach Chlor und Iod, reizt die Augen heftig, schmeckt beissend und stark zusammenziehend, färbt die Haut dunkelgelb und erregt Schmerzen. In Wasser ist es nicht löslich, sondern fällt zuerst in öligen Tropfen darin nieder, alsdann scheidet sich Iod ab, und die wässerige Lösung enthält Chlor- und Iodwasserstoffsäure, sowie auch Iodsäure. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich zu gesättigt gelben Flüssigkeiten. Man kann es auch in schönen rothbraunen Krystallen krystallisirt erhalten, wenn nämlich Iod in einer Retorte bis zum Schmelzen erwärmt und dann unter fortdauerndem Erwärmen der Retorte ein rascher Strom trockenen Chlorgases in den Ioddampf geleitet wird und zwar nur so lange, bis alles Iod aus der Retorte verschwunden ist. Als Vorlage wird ein Stöpselglas genommen, worin nach dem Erkalten die Iodverbindung krystallisirt (Trapp). Chloriod.

Iod und Brom. Brom löst Iod zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, woraus Wasser das etwa in Ueberschuss zugesetzte Iod niederschlägt. Die wässerige Lösung ist braunroth, bleicht Lackmus, liefert mit Alkalien Brommettall und iodsaures Salz. Bromiod.

9. Phosphor.

P = 32.

§ 84. Der Phosphor ist im Zustande von phosphorsauren Salzen, besonders phosphorsaurem Kalk, im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche häufig verbreitet; in einigen thierischen Substanzen, so in den sogenannten albuminösen Stoffen, im Hirnfette, im Eieröl soll er als integrirender Bestandtheil des organischen Stoffes enthalten sein. Entdeckt wurde er erst 1669 von Brand, einem Kaufmann in Hamburg, als er, behufs der Aufsuchung des Steines der Weisen, eingedickten Harn, mit Sand und Kohle gemengt, der trockenen Destillation unterwarf. Der Name, welcher Lichtträger bedeutet, ist von seiner Eigenschaft, an der Luft im Finstern zu leuchten, hergenommen. Als chemisches Element ist der Phosphor erst nach 1777, besonders in Folge von Lavoisier's gründlichen Untersuchungen, erkannt worden. Im Harn ist derselbe, wie fast überall, wo er sich in der Natur vorfindet, im oxydirten Zustande, als Phosphorsäure, und zwar in gefaultem Harne als phosphorsaures Natrum-Ammoniumoxyd, enthalten. Beim Vorkommen des Phosphors.

Eindicken des Harns geht das letztere grösstentheils fort, und es bleibt saures phosphorsaures Natron zurück, von dessen Säure in der Glühhitze ein Theil durch die Kohle reducirt wird. Hierdurch wurde bei dem Brand'schen Versuche die Ausscheidung von Phosphor bedingt. Das Material, welches gegenwärtig wohl ausschliesslich zur Gewinnung von Phosphor benutzt wird, ist die Knochenasche, d. h. Dasjenige, was von den Knochen zurückbleibt, wenn sie bei Zutritt der Luft so lange erhitzt werden, bis sie ganz weiss geworden. Dieser Rückstand beträgt je nach der Beschaffenheit der Knochen 40—50 Procent und besteht im Wesentlichen aus dreibasischem phosphorsaurem Kalk, der übrige Bestand der Knochen wird von Fett und organischem Gewebe (Collagen) ausgemacht. Der phosphorsaure Kalk der Knochen stammt ursprünglich aus dem Boden, woraus er durch das kohlensäurehaltige Wasser, welches den Boden tränkt, aufgenommen, zunächst den Pflanzen und durch diese den Thieren zugeführt wurde. Die Erkennung des Phosphors in den Naturkörpern fällt mit der der Phosphorsäure zusammen.

Gewinnung des Phosphors.

Behufs der Gewinnung von Phosphor werden die fein gemahlenen, weiss gebrannten Knochen mit der angemessenen Menge mit Wasser verdünnter Schwefelsäure digerirt, wodurch wenig löslicher schwefelsaurer und sehr löslicher einbasischer phosphorsaurer Kalk entstehen, nämlich:

$$3\,CaO,\ cPO^5 + 2\,HOSO^3 + Aq = 2\,CaO\,SO^3 + CaO\,cPO^5 + Aq.$$

Die Lösung des letzteren wird mittelst eines Seihetuches von dem ersteren getrennt, die saure Flüssigkeit dann bis zur Dicke eines Syrups verdunstet, darauf mit Kohlenpulver gemischt bei starkem Feuer vollends eingetrocknet und die Masse in irdenen Retorten mit zweckmässigen Vorlagen allmälig bis zum stärksten Glühen erhitzt. Es entweichen wasserstoffhaltige Gasarten, deren Wasserstoff von einer geringen Menge noch rückständigen Wassers in der Mischung herrührt, Kohlenoxydgas und dampfförmiger Phosphor, welche man durch Wasser leitet, worin die Phosphordämpfe zu flüssigem Phosphor sich verdichten, die Gase aber entweichen. In der Retorte bleibt dreibasisch *c*phosphorsaurer Kalk zurück, nämlich:

$$3(CaOPO^5) + 10\,C = 10\,CO + 2\,P + (3\,CaO,\ cPO^5).$$

9 bis 10 Theile Knochenasche liefern auf diese Weise 1 Theil Phosphor, welcher noch durch Umschmelzen unter Wasser und Abklärenlassen von den fremden Einmengungen (rother Phosphor, Kohle) gereinigt und dann in Stangenform gebracht wird.

Erkennung des Phosphors.

Im Handel kommt der Phosphor gewöhnlich in Gestalt von farblosen oder gelblichen, wachsglänzenden Stängelchen vor, welche entweder durchscheinend, oder nach längerem Aufbewahren unter Wasser mehrentheils durch eine sich bildende weisse Kruste undurchsichtig geworden sind, ausserhalb des Wassers einen weissen

Rauch von knoblauchartigem Geruch ausstossen, im Finstern leuchten und sich leicht entzünden. An diesen Verhältnissen ist der Phosphor als solcher leicht zu erkennen. Er kann leicht durch etwas Arsen, aus der Schwefelsäure, welche zur Zersetzung der Knochenasche gedient, herrührend, verunreinigt sein. Um dieses zu ermitteln, übergiesst man in einem kleinen, etwas langhalsigen Kolben etwa 20 Grane davon mit der 16 fachen Menge reiner Salpetersäure, erwärmt im Sandbade oder über der Weingeistlampe bis zum völligen Verschwinden des Phosphors, giesst dann in ein Schälchen aus Platin oder Porcellan aus, vertreibt durch Erwärmen alle überschüssige Salpetersäure, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, versetzt die Lösung in einem kleinen Digerirkolben mit einer reichlichen Menge klarem gesättigten Schwefelwasserstoffwasser und lässt die Mischung an einem warmen Orte ruhig stehen, — bei Anwesenheit von Arsen in dem zur Ausführung dieses Versuches verwandten Phosphor wird in letzter Instanz bald oder nach einiger Zeit eine gelbliche Trübung und ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen sich einstellen, im Gegenfalle wird die Mischung nur etwas weisslich getrübt werden durch Ausscheidung von Schwefel aus dem Reagens. Prüfung auf Reinheit.

§ 85. Der Phosphor gehört zu den Körpern, welche die Erscheinung des Allotropismus im ausgezeichneten Grade darbieten. Er kommt in zwei verschiedenen Zuständen vor, welche zunächst durch die Farbe unterschieden sind, nämlich als farbloser und als rother Phosphor. Der erstere, der gewöhnliche, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, durchscheinend, klar oder oberflächlich undurchsichtig, meistens etwas gelblich, wachsglänzend, von knoblauchartigem Geruche, bei 0° spröde, krystallisirbar in Rhombendodekaëdern, besitzt ein spec. Gewicht = 1,83 bei + 10°, eine spec. Wärme = 0,2, leuchtet im Finstern, raucht an der Luft, schmilzt bei 44,2°, kommt bei 290° zum Sieden und destillirt über. Er ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Weingeist, etwas mehr in reinem Aether. Die Unze von letzterem kann bis 6 Gran Phosphor aufnehmen, weit weniger jedoch, wenn der Aether nicht vollkommen wasser- und weingeistfrei ist. Der officinelle Aether nimmt auf die Unze höchstens $2\frac{1}{2}$ bis 3 Gran auf. Aetherische und fette Oele nehmen den Phosphor in reichlicherer Menge auf, am reichlichsten aber der Schwefelkohlenstoff, welcher das Zehnfache und mehr an Phosphor aufnehmen kann, ohne den flüssigen Zustand zu verlieren. — Aehnlich verhalten sich Chlorschwefel, Chloroform und Schwefelphosphor, aus deren Lösungen, wenn sie warm bereitet wurden, beim Erkalten ein Theil des Phosphors in farblosen Dodekaëdern auskrystallisirt. — Der farblose Phosphor ist sehr leicht oxydirbar und absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft und zerfliesst allmälig zu einem sauren Syrup, welcher eine concentrirte Lösung von phosphoriger und Phosphorsäure ist. Wenn Eigenschaften des Phosphors.

Phosphor ist leicht entzündlich,

ein grösseres Phosphorstück oder mehrere kleine Phosphorstücke beisammen dem Zutritte der Luft ausgesetzt sind, so tritt mehrentheils in kurzer Zeit eine Selbstentzündung ein und der Phosphor verbrennt flammend zu Phosphorsäure, daher die Nothwendigkeit, den Phosphor unter Wasser aufzubewahren, welches davon nicht zersetzt wird, ausser in hoher Temperatur oder unter Vermittelung alkalischer Oxyde. Wasser, worin Phosphor aufbewahrt wird, riecht knoblauchartig und schlägt aus Silberlösung Phosphorsilber nieder; dieses wird aber nicht durch aufgelösten Phosphor, sondern durch aufgelöste phosphorige Säure veranlasst, deren Bildung durch die im Wasser aufgelöste Luft veranlasst wurde. — Die Leichtentzündlichkeit des Phosphors und die Bösartigkeit der durch brennenden Phosphor verursachten Brandwunden machen die grösste Vorsicht bei Handhabung von Phosphor nothwendig. Wenn eine Verbrennung stattgefunden, so ist ein Liniment von Leinöl und Kalkwasser, oder aus Leinöl und in Wasser zerrührter Magnesia das zweckmässigste Hilfsmittel. Innerlich wirkt der Phosphor als ein im höchsten Grade reizendes und entzündendes Gift, gegen welches zunächst gebrannte Magnesia in Chlorwasser zerrührt das zweckmässigste Gegenmittel sein dürfte. In den Fabriken, wo die sogenannten Reibzünder, deren wesentlich zündendes Material Phosphor ist, verfertigt werden, sind die Arbeiter nicht selten mit einer sehr bösartigen Degeneration der Kieferknochen heimgesucht, deren nächste Ursache nur die Dämpfe von phosphoriger Säure sein können, welche bei der Verfertigung dieser Zündhölzer sich entwickeln und in den Raum sich verbreiten. Gute Ventilation und Aufstellen von Chlorkalk auf flachen Schüsseln sind die hier anzuwendenden zweckmässigsten Präventivmaassregeln.

ist giftig.

Ausmittelung des Phosphors in organischen Gemengen.

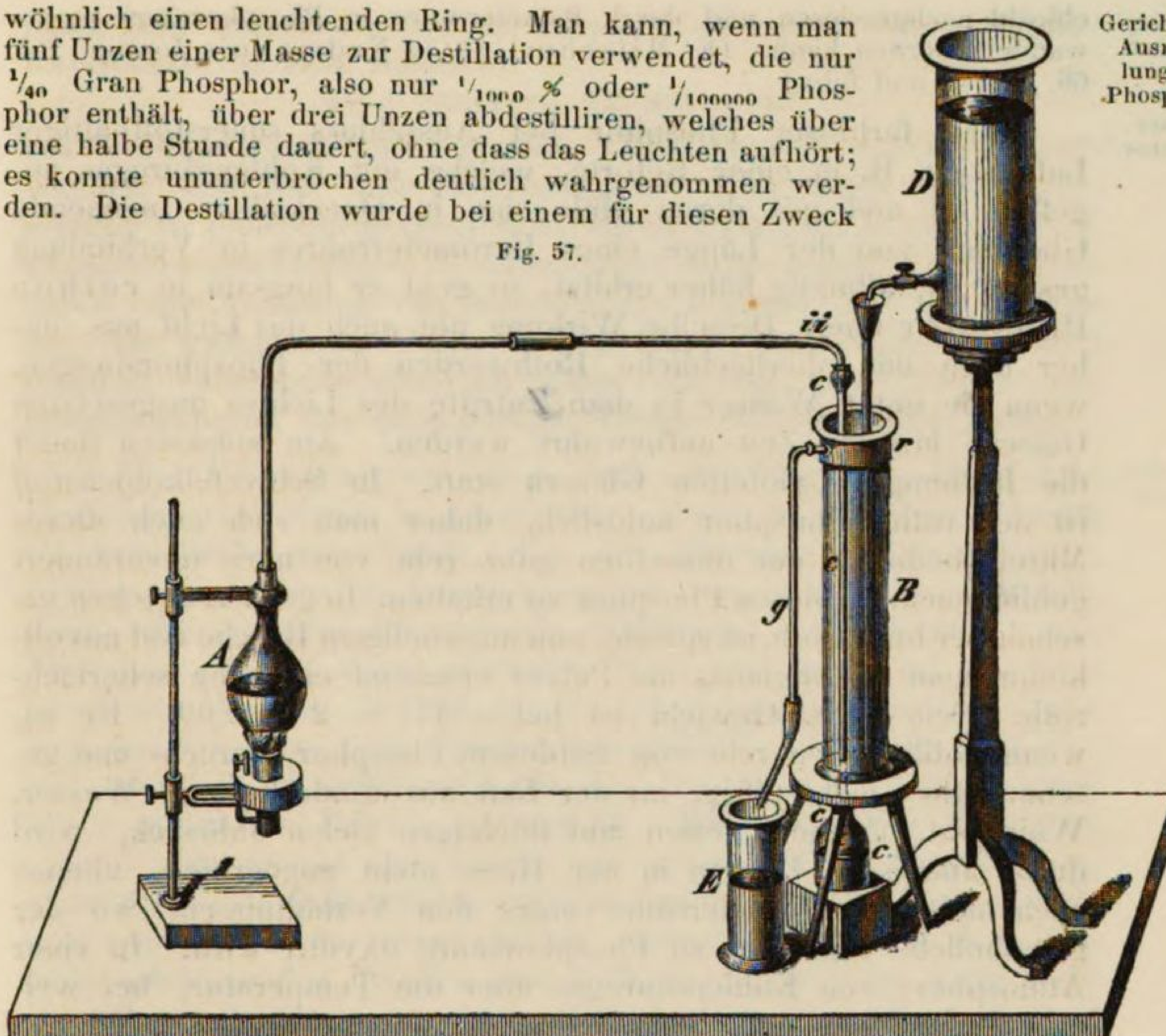
Gegenwärtig wird eine bedeutende Menge von Phosphor zur Vertilgung von Ratten und Mäusen consumirt und derselbe zu diesem Zwecke mit Mehl und heissem Wasser zu einem Teig (Phosphorteig) angerührt verwandt. Solcher Phosphorteig hat aber auch schon häufig zu Vergiftungen (unabsichtlichen und absichtlichen) von Menschen Veranlassung gegeben, und nicht selten kommen gerichtlich-chemische Untersuchungen vor, welche auf die Ermittelung von Phosphor in solchem Vermischungszustande gerichtet sind. Das zweckmässigste Verfahren, solche Untersuchung auszuführen, besteht in Folgendem:

Die verdächtige Substanz wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser versetzt und in einem Kolben *A* (Fig. 57) der Destillation unterworfen. Mit dem Kolben steht ein Entbindungsrohr in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohre *ccr*, welches durch den Boden des Cylinders *B*, worin es mit einem Kork befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss *C* mündet. Aus dem Gefäss *D* lässt man durch einen Hahn kaltes Wasser in den Trichter *ü* fliessen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes *B* ruht; dadurch findet in diesem ein aufsteigender Strom von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *c* einströmenden Wasserdämpfe abgekühlt werden, das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *g* in das Gefäss *E* ab. — Da, wo die Wasserdämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortdauernd das deutlichste Leuchten, ge-

wöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man fünf Unzen einer Masse zur Destillation verwendet, die nur $^1/_{40}$ Gran Phosphor, also nur $^1/_{1000}$ % oder $^1/_{100000}$ Phosphor enthält, über drei Unzen abdestilliren, welches über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; es konnte ununterbrochen deutlich wahrgenommen werden. Die Destillation wurde bei einem für diesen Zweck

Gerichtliche Ausmittelung des Phosphors.

Fig. 57.



angestellten Versuch nach einer halben Stunde unterbrochen und der Kolben offen vierzehn Tage hingestellt, dann die Destillation wiederholt und das Leuchten eben so vollständig wie vorher beobachtet. Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt; da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr bald ein. Ein Zusatz von Terpentinöl verhindert das Leuchten. Bei forensischen Untersuchungen kommt eine solche Beimengung jedoch nicht vor; da die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt wird, ist Ammoniak nicht weiter störend.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfliesst, findet man Phosphorkügelchen. Fünf Unzen einer Masse, welche nur $^1/_3$ Gran Phosphor enthielt, gaben so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hinreichend war, um sie als Phosphor zu erkennen; einen Theil desselben kann man mit Alkohol abwaschen und auf's Filtrum bringen; wenn dies an einem warmen Orte getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich unter den ihm eigenthümlichen Erscheinungen. (Bei forensischen Untersuchungen kann sowohl die Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, als auch das Destillat mit einem Theil der Phosphorkügelchen zur weiteren Prüfung eingesandt werden.) — Bei der Destillation grösserer Massen, welche grosse Mengen Phosphor enthalten, bildet sich durch Oxydation des übergehenden Phosphors so viel phosphorige Säure, dass sie durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilber-

chlorid nachgewiesen und durch Salpetersäure in Phosphorsäure umgewandelt werden kann. (E. Mitscherlich in Erdmann's Journal Bd. 66, S. 238 und folg.)

Rother Phosphor.

Wird farbloser Phosphor bei Ausschluss sauerstoffhaltiger Luft, so z. B. in einer Retorte, welche mit Kohlensäuregas angefüllt ist und mit deren Hals eine in Quecksilber tauchende Glasröhre von der Länge eines Barometerrohres in Verbindung gesetzt ist, allmälig höher erhitzt, so geht er langsam in rothen Phosphor über. Dieselbe Wirkung übt auch das Licht aus, daher auch das oberflächliche Rothwerden der Phosphorstangen, wenn sie unter Wasser in dem Zutritte des Lichtes ausgesetzten Gläsern längere Zeit aufbewahrt werden. Am stärksten findet die Röthung in violetten Gläsern statt. In Schwefelkohlenstoff ist der rothe Phosphor unlöslich, daher man sich auch dieses Mittels bedient, um denselben ganz rein von noch unverändert gebliebenem farblosen Phosphor zu erhalten. In ganzen Stücken erscheint er braunroth, ist spröde, von muscheligem Bruche und unvollkommenem Metallglanz, als Pulver erscheint er mehr scharlachroth. Sein spec. Gewicht ist bei + 17° = 2 — 2,09. Er ist, wenn vollkommen rein von farblosem Phosphor, geruch- und geschmacklos, nicht giftig, an der Luft unveränderlich, in Wasser, Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich, wird durch alkalische Laugen in der Hitze nicht angegriffen, ebenso auch nicht von Salpetersäure unter den Verhältnissen, wo der gewöhnliche Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In einer Atmosphäre von Kohlensäuregas über die Temperatur, bei welcher er sich erzeugte, hinaus erhitzt, kommt er bei 261° zum Schmelzen und kehrt ohne Gewichtsveränderung in den ursprünglichen Zustand zurück. Durch heftigen Schlag, heftiges Reiben kann er entzündet werden, verbrennt aber viel langsamer als der gewöhnliche Phosphor, weil die Verbrennung nur in dem Maasse fortschreitet, als durch die dabei entwickelte Hitze die Verwandlung in letzteren vor sich geht.

Chemisches Verhalten des Phosphors.

§ 86. Der Phosphor verhält sich ausschliesslich als Säureradical. Er geht mit Sauerstoff drei saure Verbindungen ein, nämlich unterphosphorige Säure = PO, phosphorige Säure = PO^3 und Phosphorsäure = PO^5. von denen die letztere allein in pharmaceutischer Beziehung von Interesse ist. Ebenso verhält er sich gegen Schwefel. Die Verbindungen mit Chlor, Brom und Iod sind nicht sauer. Mit Wasserstoff vereinigt sich der Phosphor ebenfalls in mehreren Verhältnissen. Die eine Verbindung ist gasförmig, unter dem Namen Phosphorwasserstoff bekannt und besonders durch ihre unter gewissen Umständen erfolgende Selbstentzündung merkwürdig; ihre Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen PH^3. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas entsteht unter anderem beim Erhitzen von Phosphor mit alkalischen Laugen, so mit Aetzkaliflüssigkeit. Die Wechselwir-

kung geht zunächst zwischen 4 Aequiv. Phosphor und 3 Aequiv. Kalihydrat vor sich, nämlich: Phosphorwasserstoff.

$$4P + 3HOKO = 3KOPO + PH^3$$

bei Vorhandensein eines grossen Ueberschusses an Alkali verwandelt sich das unterphosphorigsaure Kali unter Wasserzersetzung in phosphorigsaures Kali, daher auch dem so gewonnenen Phosphorwasserstoffgase Wasserstoffgas beigemengt ist, was man durch eine Auflösung von Kupfervitriol erkennt, die man in das das Gas enthaltende Gefäss treten lässt. Das reine Gas wird dadurch vollständig absorbirt unter Bildung von Wasser und Phosphorkupfer, das beigemengte Wasserstoffgas bleibt zurück.

§ 87. Pharmaceutische Zubereitungen. Der reine Phosphor wird theils in ätherischer, theils in fettöliger Lösung als Arzneimittel angewandt. Um die ätherische Phosphorlösung (*Aether phosphoratus*) zu bereiten, bringt man in ein Glas mit luftdicht schliessendem Stöpsel ein Stückchen wohlabgetrockneten Phosphors, darauf etwas stärksten Weingeist und setzt das Glas in warmes Wasser. Sobald der Phosphor geschmolzen ist, nimmt man das Glas aus dem Wasser, verschliesst es mit einem Korke und schüttelt es anhaltend, bis der Phosphor in Gestalt eines feinen gelblichen Pulvers erstarrt ist. Man giesst den Weingeist schnell ab, wäscht das Pulver mit etwas reinem Aether aus, giesst diesen ab, füllt endlich das Glas fast voll mit einer neuen Portion von demselben reinen Aether, verschliesst es mit dem luftdicht schliessenden Propfen und stellt es durch einige Tage unter zuweiligem Schütteln an einem dunkeln Orte hin. Nach Verlauf dieser Zeit füllt man die ätherische Lösung in kleine Gläser über und bewahrt diese sorgfältig verschlossen an einem kalten und dunklen Orte auf. Sie enthält $^1/_{160}$ bis $^1/_{150}$ Phosphor in Auflösung, also in der Drachme etwas über $^1/_3$ Gran. *Aether phosphoratus.*

Die fettölige Phosphorlösung (*Oleum phosphoratum*) wird bereitet, indem man in einem passenden Gefässe 1 Th. gut abgetrockneten Phosphors mit 50 Thln. Oliven- oder Mandelöls übergiesst, das Glas im Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt, dann verschliesst und bis zum vollständigen Erkalten anhaltend schüttelt. Nachdem die Lösung sich vollständig geklärt und der ungelöste Phosphor am Boden sich angesammelt hat, giesst man das klare Oel in kleinere Gläser über, welche man luftdicht verschliesst. Diese Lösung enthält in 2 Drachmen sehr nahe 1 Gran Phosphor. *Oleum phosphoratum.*

Phosphorsäure.

$$PO^5 = 72.$$

(*Acidum phosphoricum.*)

§ 88. Die Phosphorsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, worin mit 1 Aequivalent des letzteren, = 32 (31,4),

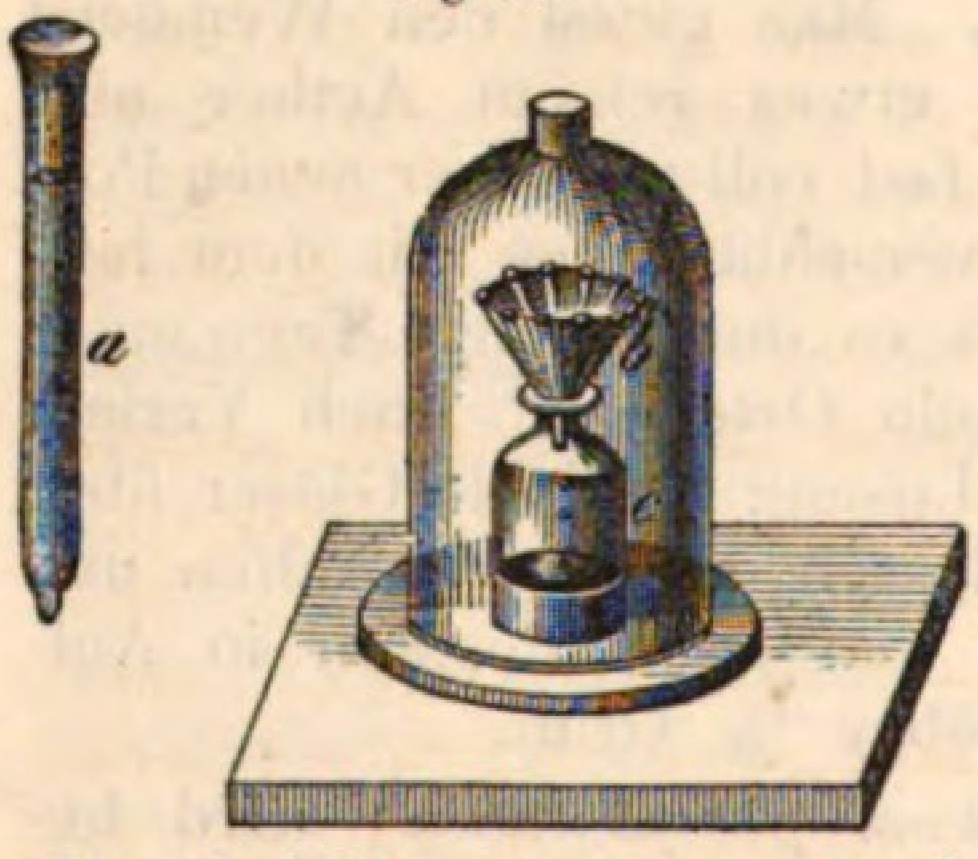
5 Aequiv. Sauerstoff, = 40, verbunden sind, daher sie durch die Formel PO^5 = 72 (71,4) bezeichnet wird. Sie ist im Zustande von Phosphorsäure-Salzen im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche häufig verbreitet und macht besonders als phosphorsaurer Kalk (Knochenerde) einen wesentlichen Hauptbestandtheil des thierischen Knochengerüstes aus. Man stellt sie dar:

Verschiedene Darstellungsweisen der Phosphorsäure.

1) aus der Knochenerde mittelst verdünnter Schwefelsäure (*Acidum phosphoricum ex ossibus*). Diese Säure hält immer etwas Kalk und Magnesia zurück und trübt sich daher beim Vermischen mit Weingeist, welcher schwefelsauren und phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia daraus niederschlägt. Sie wird gegenwärtig nur behufs der Gewinnung von phosphorsaurem Natron dargestellt (vergl. § 290).

2) durch Zerfliessenlassen von Phosphor an der Luft (*Acidum phosphoricum per deliquium s. phosphaticum*). Die so gewonnene Säure enthält, wenn sie nicht nachträglich mit Salpetersäure gekocht worden, phosphorige Säure und bringt in Silberlösung allmälig eine braune Trübung, dann einen grauschwarzen Niederschlag, ein Gemenge aus Phosphorsilber und metallischem Silber, hervor. Um bei Bereitung dieser Säure gegen eine Selbstentzündung des Phosphors gesichert zu sein, verfährt man wie in der nebenstehenden Figur (Fig. 58) dargestellt ist. Man bringt in Glasröhren von 4—5 Zoll Länge und 4—5 Linien Weite, welche an beiden Enden offen, am untern Ende aber etwas verengt sind (*a*), Phosphorstangen von passender Dicke und solcher Länge, dass dieselben die Glasröhren nicht überragen, vertheilt mehrere solche beschickte Glasröhren auf einen Glas- oder Porcellantrichter (*b*) und stellt diesen auf ein Glasgefäss (*c*), welches etwas Wasser enthält, und bedeckt das Ganze mit einer tubulirten Glasglocke, deren Tubus nur lose verschlossen wird. Man sieht bald die sich bildenden, im Dunkel leuchtenden Nebel der phosphorigen Säure, die durch Anziehung von Feuchtigkeit schwerer werden und zu Boden fallen, wo sich nach und nach eine saure Flüssigkeit sammelt, während die Phosphorstangen allmälig ganz verschwinden.

Fig. 58.

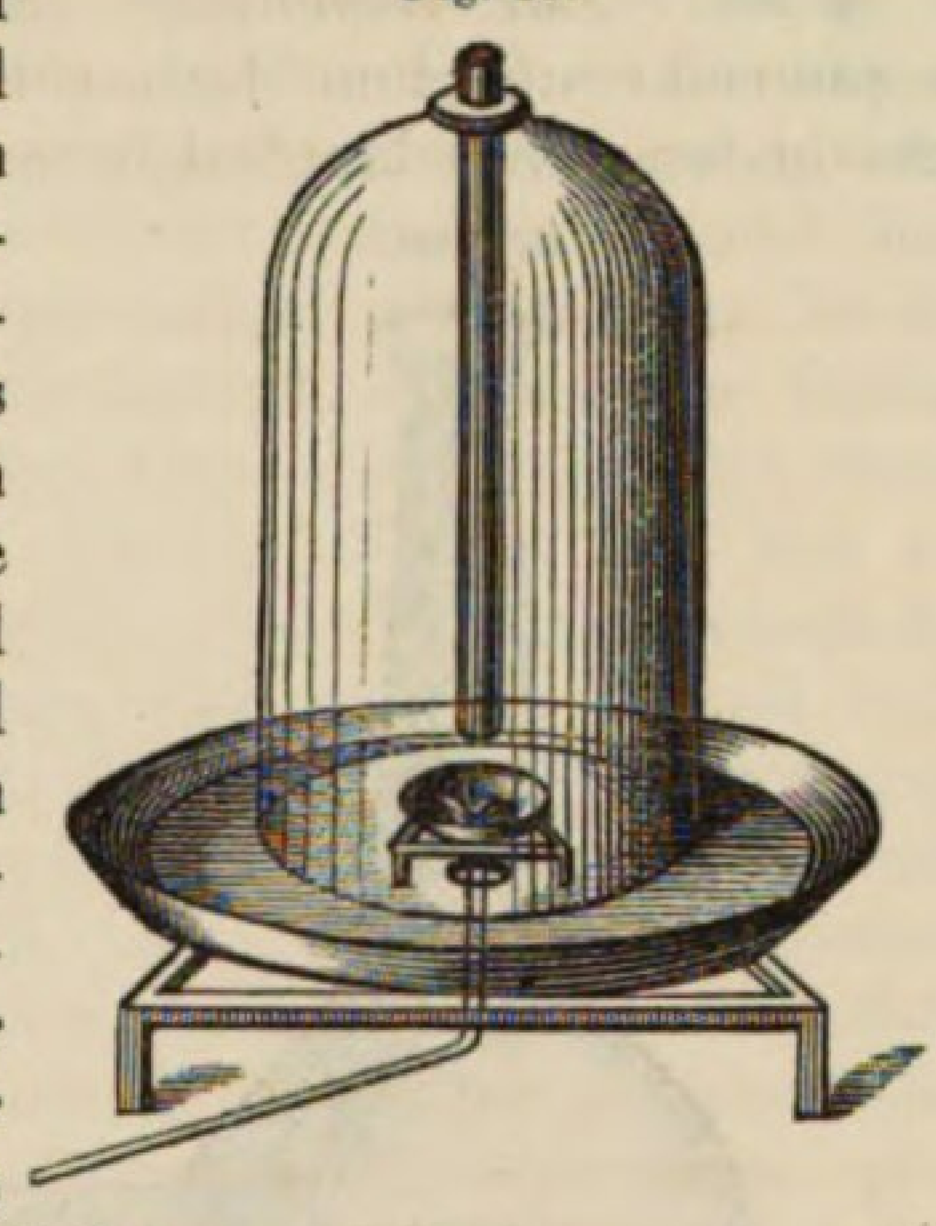


3) durch feuriges Verbrennen des Phosphors in der Luft oder in Sauerstoff (*Acidum phosphoricum per ignitionem paratum*) und kann hierzu den durch Fig. 59, p. 147, dargestellten Apparat anwenden. Der Glasteller, welcher in der Mitte durchbohrt ist und mittelst eines knieförmig gebogenen Glasrohres mit einem, atmosphärische Luft oder besser Sauerstoff enthaltenden Gasreser-

Bereitung der wasserleeren Phosphorsäure.

voir in Verbindung steht, ist auf einen eisernen Dreifuss gestellt und trägt auf einem ähnlichen kleineren Dreifuss aus Glas eine kleine Porcellanschaale. Man legt ein erbsengrosses Stück trockenen Phosphors auf das Schälchen, entzündet es durch Berührung mit einem an einem Ende erwärmten Draht oder Glasstabe und setzt schnell die Glocke auf. Sobald der Phosphor verbrannt ist, wird ein weiteres Stückchen, welches man vorher sorgfältig und mit grosser Vorsicht zwischen weissem Fliesspapier abgetrocknet, durch das Porcellanrohr eingetragen, und so fortgefahren, bis der Inhalt des Gasreservoirs erschöpft ist.

Fig. 59.



Das Product, welches sich in schneeähnlichen Flocken an die Wandungen der Glocke und auf den Teller niederschlägt, ist wasserleere Phosphorsäure, welche mit Wasser zunächst einbasische Phosphorsäure, $HOaPO^5$, giebt, daher Eiweisslösung in dicken Flocken und nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali Silbersalze weiss fällt. Der letztere Niederschlag ist $AgOaPO^5$. Die einbasische Phosphorsäure ist in dem sogenannten *Acidum phosphoricum glaciale* enthalten.

4) durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure. Das Product, die ausschliesslich officinelle Säure (*Acidum phosphoricum officinale*), ist die dreibasische Phosphorsäure, d. h. Phosphorsäure, welche in ihrem Hydrate 3 Aequiv. Wasser und in ihren normalen Salzen 3 Aequiv. Base enthält. Sie lässt Eiweisslösung ungetrübt und schlägt nach vorhergegangener Neutralisation mit einem Alkali Silbersalze gelb nieder. Der Niederschlag ist $3AgO, cPO^5$. Durch Erhitzen bis 212° wird sie in zweibasisches Hydrat, $2HO, bPO^5$, und durch Glühen in einbasisches Hydrat $= HO, aPO^5$ (*Acidum phosphoricum glaciale*) verwandelt. Bei weiterem Erhitzen verdampft dieses ohne Rückstand.

Meta- und Pyrophosphorsäure.

Die ein- und zweibasische Phosphorsäure lassen sich als gepaarte Säuren betrachten, deren Paarling bei der ersten durch 2, bei der zweiten durch 1 Aequiv. wasserleere Phosphorsäure (inactives Phosphorsäure-Anhydrid) ausgemacht wird, nämlich $2PO^5 + 3HO, PO^5$ und $PO^5 + 2\ (3HO, PO^5)$. Die einbasische Phosphorsäure wird auch **Metaphosphorsäure** genannt und durch aPO^5 ausgedrückt; die zweibasische Phosphorsäure führt auch den Namen **Pyrophosphorsäure** und hat die Bezeichnung bPO^5, die dreibasische Phosphorsäure endlich heisst **gewöhnliche Phosphorsäure** und hat die Bezeichnung cPO^5.

Bereitung der officinellen Phosphorsäure.

§ 89. Zur Bereitung der officinellen Phosphorsäure in pharmaceutischen Laboratorien bedient man sich am zweckmässigsten eines langhalsigen Kolben mit flachem Boden (Fig. 60).

Fig. 60.



In diesen werden 3 Pfund reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegeben und darauf $^1/_4$ Pfund Phosphor, welchen man vorher mit destillirtem Wasser abgespült, zugefügt. Man setzt den Kolben in das geheizte Sandbad, stellt auf dessen Mündung einen Porcellantrichter und bedeckt diesen mit einer kleinen flachen Porcellanschaale. Sobald die Salpetersäure eine Temperatur von 80—90° erlangt hat, tritt zwischen dieser und dem Phosphor eine wechselseitige Reaction ein. Der Phosphor wird zu phosphoriger Säure und zu Phosphorsäure oxydirt, die Salpetersäure dagegen zu Stickoxyd reducirt, welches, Gasform annehmend, in den leeren Theil des Kolbens sich verbreitet und hier auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes theilweise zu Untersalpetersäure oxydirt wird. Der Kolben füllt sich daher anfangs mit rothgelben Dämpfen an, welche jedoch bald durch einen gelblich weissen Dampf ersetzt werden. Sollte in Folge zu starker Erhitzung die Reaction zu heftig werden, so hat man nur nöthig, entweder etwas warmes destillirtes Wasser durch den Trichter in die Mitte des Kolbens fliessen zu lassen, oder letzteren etwas in die Höhe zu heben und eine etwas höhere Sandschicht darunter zusammenzuschüren. Sehr erleichtert und beschleunigt wird übrigens die Operation, wenn in dem Kolben von vorn herein eine Schicht grob zerstossenen Glases gebracht wird, in Folge der dadurch bewirkten grossen Vertheilung des Phosphors (O. Maschke).

Sobald die Reaction aufgehört und von dem noch vorhandenen Phosphor keine Bläschen mehr sich entwickeln, nimmt man den Kolben hinweg und setzt ihn zum Erkalten auf etwas erwärmten Sand bei Seite. Wenn nach dem Erkalten der zurückgebliebene Phosphor erstarrt ist, was zuweilen erst im Momente der Bewegung stattfindet, wird die Säure in eine Schaale aus Porcellan mit Feldspathglasur ausgegossen und diese in einer eisernen Schaale, mit Sand umgeben, über einem Windofen entweder im Freien, oder unter einem mit einem gut ziehenden Schornstein in Verbindung stehenden Verschlage so lange erhitzt, als noch Salpetersäuredämpfe entweichen, oder eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe bei der Prüfung mit Eisen-

vitriol und Schwefelsäure keine Spur von Salpetersäure mehr zu erkennen giebt. Man lässt erkalten, verdünnt den Rückstand mit 8 bis 10 Theilen reinem Wasser, giesst das Ganze in eine Digerirflasche mit flachem Boden, erwärmt von Neuem und lässt eine hinreichende Zeit Schwefelwasserstoffgas einströmen. Ist die Flüssigkeit vollständig damit angeschwängert, so wird das Gefäss lose mit Papier bedeckt an einem warmen Orte durch 24 Stunden bei Seite gesetzt. Wenn nach Verlauf dieser Zeit das erzeugte Schwefelarsen, von einem selten fehlenden Arsengehalt des Phosphors herrührend, sich abgelagert und die Flüssigkeit vollständig geklärt hat, giesst man eine Portion davon aus und prüft durch Einleiten von Schwefelwasserstoggas, ob alles Arsen entfernt ist. Wäre dies nicht der Fall, so müsste mit der ganzen Portion die Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas wiederholt werden. Nachdem aber entweder schon durch die erstere oder durch die zweite Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas alles Arsen als Schwefelarsen ausgefällt worden, wird die Flüssigkeit durch Filtration von letzterem getrennt, wobei es gut ist, das Filtrum vorher zuerst mit Wasser, wozu man etwas Salpetersäure zugesetzt, und dann mit reinem Wasser auszulaugen. Das klare Filtrat wird in den Setzkolben zurückgegossen, darin im Sandbade bis zur Austreibung alles rückständigen Schwefelwasserstoffes erwärmt, dann erkalten gelassen und endlich mit Wasser bis zum gesetzlich erforderten spec. Gewicht verdünnt.

Die officinelle Phosphorsäure ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei einem spec. Gew. = 1,13 sehr nahe 16 % wasserleere Säure enthält, stark sauer schmeckt, auf organisches Gewebe nicht ätzend wirkt, nach der Neutralisation mit einem Alkali in salpetersaurer Silberlösung einen reichlichen, blassgelben, in freier Salpetersäure leichtlöslichen Niederschlag veranlasst und, wenn rein, gegen Reagentien sich wie nachstehend verhält: Erkennung und Prüfung auf Reinheit.

a) Wärme. Ein oder zwei Tropfen auf Platinblech gebracht und über der Weingeistlampe erhitzt, verdampfen ohne Rückstand.

b) Schwefelwasserstoff. Man vermischt eine halbe bis ganze Unze mit dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers; es darf auch nach längerer Zeit keine gelbe Trübung sich einstellen, gegenfalls kann Arsen entweder als arsenige, oder als Arsensäure vorhanden sein.

c) Indigolösung. Man versetzt etwas Säure mit so viel schwefelsaurer Indigolösung, als gerade hinreicht, um derselben eine schwache blaue Farbe zu ertheilen, und erwärmt — es darf keine Bleichung eintreten, gegenfalls ist Salpetersäure vorhanden.

d) Salpetersaurer Baryt. Man setzt zu einer kleinen Probe von der Säure einen oder zwei Tropfen aufgelösten

salpetersauren Baryt — bleibt die Mischung ungetrübt oder stellt sich erst nach einiger Zeit eine nur sehr schwache Trübung ein, so ist die Säure als rein oder doch als hinreichend rein von Schwefelsäure zu betrachten.

e) Salpetersaures Silberoxyd. Man setzt zu einer kleinen Probe von der Säure einen oder zwei Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxydes. Die Mischung muss auch nach längerer Zeit vollkommen klar bleiben, und es folgt dann hieraus die Abwesenheit sowohl von Chlorwasserstoffsäure, als auch von phosphoriger Säure, welche erstere eine weisse, letztere allmälig eine bräunliche Trübung veranlassen würde.

Chemische Verhältnisse der Phosphorsäure.

§ 90. Die officinelle Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, d. h. eine Säure, welche in ihren normalen Salzen auf 1 Aequivalent Säure ($= PO^5 = 72$) 3 Aequiv. Basis aufnimmt, die entweder 3 Aequiv. fixer Basis (wie in der Knochenasche und dem gelben Silberniederschlag), oder 2 Aequiv. fixer Basis und 1 Aequiv. Wasser (wie in dem officinellen Natronsalz) oder 1 Aequiv. fixer Basis und 2 Aequiv. Wasser (wie im sauren phosphorsauren Kalk, dem *Acidum Ossium* der älteren Dispensatorien) sein können. Von den normalen Phosphorsäure-Salzen sind nur diejenigen in Wasser löslich, welche Kali, Natron oder Ammoniumoxyd als Basis enthalten, daher auch diese Salze in Auflösungen anderer Salze, deren Basen mit Phosphorsäure unlösliche dreibasische Salze bilden, Niederschläge veranlassen, welche jedoch mehrentheils in freier Säure löslich sind, so dass sie nicht entstehen, wenn die eine oder die andere der zusammengebrachten Lösungen eine freie Säure in erheblicher Menge enthält. Von diesen Niederschlägen ist der Silberniederschlag besonders für die Erkennung phosphorsaurer Alkalien charakteristisch. Arsenige Säure verhält sich zwar ähnlich, ist aber anderweitig sehr leicht von der Phosphorsäure zu unterscheiden. Ein noch weit allgemeiner anwendbares Erkennungsmittel für in Wasser gelöste Phosphorsäure-Salze ist eine Auflösung von Magnesia in einem Uebermaasse von Salpetersäure, welche sodann mit Aetzammoniak bis zum starken Vorwalten desselben versetzt und, wenn nöthig, klar filtrirt worden. Dieses Reagens bringt in jeder Flüssigkeit, welche irgendwelches in Wasser lösliches phosphorsaures Salz enthält und vorher mit Aetzammoniak alkalisch gemacht worden, einen weissen Niederschlag hervor, welcher phosphorsaures Ammonium-Magnesiumoxyd ($2MgO, AmO, PO^5 + Aq$) ist und durch Glühen in $2MgO, cPO^5$ verwandelt wird. Aus dem Gewichte dieses Glührückstandes kann auch die Menge der vorhanden gewesenen Phosphorsäure bestimmt werden, nämlich: $2MgO, PO^5 = 112{,}7$, folglich $\frac{112{,}7}{71{,}4} = 1{,}58$, demnach

$\frac{2MgO, PO^5}{1,58} = xPO^5$, d. h. jedwede Menge 2-basische phosphorsaure Magnesia giebt durch Division mit 1,58 als Quotient die entsprechende Menge Phosphorsäure. Arsensäure verhält sich unter gleichen Verhältnissen ganz ähnlich (vergl. § 429). Die Lösung des ungeglühten Phosphorsäure-Doppelsalzes in reiner verdünnter Essigsäure giebt mit Silberlösung einen gelben, die des Arsensäure-Salzes aber einen braunrothen Niederschlag.

Um in einem in Wasser unlöslichen Salze die Phosphorsäure zu ermitteln, zerrührt man dasselbe mit etwa seinem dreifachen Gewicht mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure, nimmt dann das Gemisch mit starkem Weingeist auf, filtrirt, setzt Wasser zu, darauf reines kohlensaures Natron bis zur stark alkalischen Reaction und kocht, bis aller Weingeist entwichen. Man filtrirt den Rückstand, neutralisirt mit verdünnter Salpetersäure und prüft nun portionenweise mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd und freies Ammoniak enthaltender Bittersalzlösung. Bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht im ersten Falle ein gelber, im zweiten ein reichlicher weisser Niederschlag. — Auf kürzerem Wege kann in in Wasser unlöslichen Verbindungen die Gegenwart von Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammoniaks erkannt werden. Man löst zu diesem Behufe eine sehr kleine Probe von dem zu prüfenden Körper in Salzsäure auf, setzt ein wenig Wasser zu, erhitzt bis zum Sieden und fügt aufgelöstes molybdänsaures Ammoniumoxyd hinzu, — bei Gegenwart auch der kleinsten Menge von Phosphorsäure entsteht eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und ein ähnlicher Niederschlag. Erkennung der Phosphorsäure-Salze.

10. Bor.

$B = 11$.

§ 91. Das Bor oder Boron ist die Grundlage der Borsäure, daher der Name, und wurde 1807 von Davy und 1809 von Gay-Lussac und Thénard mittelst Kaliums aus letzterer rein abgeschieden. Die Borsäure selbst wurde 1702 von Homberg (gestorben 1715 zu Paris, wo er beim Herzog von Orleans als Leibarzt fungirte) entdeckt und 1742 von Baron, dem Vorgänger Lavoisier's in der Pariser Academie, als wesentlichen Bestandtheil des Boraxes, eines schon längst beim Löthen von Metallen benutzten Salzes, nachgewiesen. Das reine Bor ist ein fester, dunkelgrünlichbrauner Körper, feuerbeständig und brennbar, für sich ohne Anwendung. Bor.

Borsäure.

$BO^3 = 35$.

(*Acidum boricum s. boracicum.*)

§ 92. Die Borsäure ist das einzige bekannte Oxyd des Bors, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $BO^3 = 35$ ent- Borsäure.

Vorkommen und

spricht. Sie findet sich frei in den, Laguni genannten, kleinen vulkanischen Seen Oberitaliens, besonders im Toscanischen, und wird daraus gewonnen; ausserdem kommt sie auch in Verbindung mit Basen im Mineralreiche vor, so mit Natron im Tinkal oder natürlichen Borax, mit Magnesia im Boracit, mit Kalk im Datolith und Botryolith, mit Kalk und Natron im Boronatrocalcit, welches in letzterer Zeit aus Südamerika in England unter dem Namen Boraxkalk importirt und zur Darstellung von Borax benutzt wird.

Bereitung der Borsäure.

In pharmaceutischen Laboratorien stellt man die Borsäure aus dem Borax dar durch Zersetzung desselben mittelst einer Mineralsäure. Zu diesem Behufe löst man 1 Th. Borax in der dreifachen Menge heissem Wasser auf, filtrirt, fügt dazu eben so viel officinelle Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. (deren Aequiv. 196 ist) und lässt erkalten. Nach 24 Stunden sammelt man die herauskrystallisirte Säure auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, presst aus, löst von Neuem in dem vierfachen Gewichte kochenden Wassers und lässt abermals krystallisiren. Die in dieser Weise gewonnenen gereinigten Krystalle werden abermals in einem Seihetuche von gebleichter Leinwand gesammelt, ausgepresst und auf Fliesspapier ausgebreitet bei gelinder Wärme getrocknet. — Der Vorgang bei der obigen Zersetzung ist folgender:

Krystallisirter Borax. Offic. Salpetersäure.

$$(NaO\,2BO^3\,10HO = 191) + (NO^5\,15^1/_2HO = 193) =$$
$$2(HO\,BO^3\,2HO) + NaO\,NO^5 + Aq.$$

Das salpetersaure Natron bleibt nebst etwas Borsäure in der Mutterlauge, es kann bei der Darstellung von salpetersaurem Baryt verwandt werden.

Chemisches Verhalten der Borsäure.

Die krystallisirte Borsäure ist eine Verbindung von Borsäure mit 3 Aequiv. Wasser, wovon $^1/_3$ Hydratwasser, $^2/_3$ Krystallwasser sind; das erstere entweicht erst in der Glühhitze, wobei wasserfreie Borsäure als eine zähflüssige Masse zurückbleibt, welche beim Erkalten zu einem farblosen Glase erstarrt. Die krystallisirte Säure stellt weisse, schuppenartige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, sechsseitige Blätter dar, ist geruchlos, fast geschmacklos, wirkt weder ätzend noch giftig, ist in 3 Th. siedendem und nahe 26 Th. Wasser von 15° löslich. Die Lösung färbt Lackmustinctur weinroth, bräunt Curcuma und wird weder durch aufgelösten salpetersauren Baryt, noch durch aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd getrübt. Sie ist auch in Weingeist löslich, welcher, dann angezündet, grün brennt, was für die Borsäure ganz besonders charakteristisch ist. Beim Verdunsten der Lösung von Borsäure in Wasser verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine namhafte Menge von der Säure, daher auch die frühere Benennung *Sal volatilis narcoticus*, weil man daran narkotische Eigenschaften erkannt zu haben glaubte. Die wasserleere Säure ist sehr feuerbeständig.

Mit den basischen Oxyden verbindet sich die Borsäure in verschiedenen Sättigungsverhältnissen. Diejenigen Salze werden gewöhnlich als normale (neutrale) bezeichnet, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Base ausmacht. Der sogenannte Borax, das wichtigste borsaure Salz, dessen Zusammensetzung mit Einschluss des Krystallwassers der Formel $NaO\,2BO^3$, $10HO$ entspricht, gilt daher als saures Salz, obwohl es in der Wirklichkeit ziemlich alkalisch reagirt. In Wasser sind nur diejenigen Borsäuresalze leicht und ohne Zersetzung löslich, welche ein eigentliches Alkali als Grundlage enthalten. Es ist übrigens sehr leicht, in jedwedem Borsäuresalze die Borsäure zu erkennen: man hat nur nöthig, die zerriebene Probe mit einigen Tropfen Salzsäure anzurühren, darauf Weingeist hinzuzufügen und diesen anzuzünden, — bei Anwesenheit von Borsäure erscheint die Flamme schön grün gefärbt, besonders am Saume und kurz vor dem Verlöschen. Borsäure-Salze.

11. Kiesel.

Si = 22,3.

§ 93. Kiesel oder Silicium ist die Grundlage der im Mineralreiche so ausserordentlich häufigen Kieselsäure, wovon der gemeine Kieselstein (*Silex*) eine Art ist, daher der Name. Es wurde 1823 von Berzelius aus dem Fluorkieselkalium mittelst Kaliums zuerst rein dargestellt; in neuester Zeit ist von Sainte-Claire Deville und eben so auch von Wöhler krystallisirt gewonnen worden, und zwar von Ersterem durch Hinüberleiten von mit Chlorsiliciumdämpfen beladenem Wasserstoffgas über rothglühendes Alumium, von Letzterem durch Schmelzen von Fluorkieselnatrium mit Alumium und successive Behandlung des hierbei gebildeten Regulus aus Kieselalumium mit darin eingeschlossenem krystallinischem Silicium mit Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure. Das von Berzelius gewonnene Silicium war ein amorphes dunkelbraunes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, sich entzündet und zu Kieselsäure verbrennt. Das krystallinische Silicium erscheint dem natürlichen und dem Hochofengraphit sehr ähnlich, giebt zerrieben ein dunkelbraunes Pulver, ritzt Glas, besitzt ein spec. Gew. = 2,490 und kann in einem Strome von Sauerstoffgas bis zum Weissglühen erhitzt werden, ohne sich irgendwie zu verändern. In einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Chlorsilicium, welches mit Wasser in Berührung eine durchsichtige Gallerte von Kieselsäure und Chlorwasserstoff bildet. Silicium.

Die Kieselsäure, SiO^3, welche bei weitem den vorherrschendsten Bestandtheil der Erdrinde bildet, findet sich sehr rein vor als Bergkrystall und Quarz, fast rein als Feuerstein, Chalcedon, Kieselstein, Hornstein, Jaspis, Achat, Opal, Kiessand, macht auch in letzterer Form den der Menge nach wesentlichsten Gemengtheil des cultivirten Bodens aus. In diesen verschiedenen Formen ist die Kieselsäure durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und allen Säuren, die Fluorwasserstoffsäure ausgenommen (vgl. S. 92), und durch ihre Löslichkeit in feuerigflüssigen kohlensauren Alkalien unter Austreibung der Kohlensäure besonders charakterisirt. Nicht minder häufig kommt die Kieselsäure in Verbindung mit Basen, also im Zustande von Kieselsäuresalzen (Silicate) vor. Der Feldspath, ein wesentlicher Gemengtheil der Feldspathgesteine (Granit, Gneiss, Glimmerschiefer u. s. w.), ist ein solches Salz (vgl. § 275) und eben so der aus dessen Zersetzung hervorgegangene Thon und die Porcellanerde. Die natürli- Vorkommen der Kieselsäure.

chen kieselsauren Salze sind ebenfalls in Wasser unlöslich, von Säuren, besonders Chlorwasserstoffsäure, werden aber manche, so z. B. die Zeolithe, leicht zersetzt und hierbei die Kieselsäure gewöhnlich in Form einer Gallerte abgeschieden. Die zur Gattung Feldspath gehörenden Silicate werden auch von Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, nur sehr schwierig angegriffen und zersetzt. Bei hinreichender Reinheit des Minerals und lange Zeit fortgesetzter Einwirkung der Säure geht aber auch hier die Zersetzung vor sich. Sogar durch das kohlensäurehaltige Wasser, welches den Boden tränkt, erleiden diese Silicate eine allmälige Zerlegung; das Wasser nimmt Alkali als kohlensaures Alkali auf, gleichzeitig aber auch Kieselsäure. Diese Eigenthümlichkeit der Kieselsäure, in Wasser gelöst zu bleiben, wenn sie durch eine ausserordentlich stark verdünnte Säure aus einem ihrer Salze abgeschieden wird, ist für die organische Welt von grosser Wichtigkeit, denn es wird hierdurch das Wasser befähigt, den Organismen, für welche die Kieselsäure ein unentbehrliches Erforderniss ist, dieselbe zuzuführen, und zwar niemals in einem in entgegengesetzter Art nachtheilig wirkenden Uebermaasse. Andererseits ist sie durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, sobald sie sich einmal in selbständiger fester Form gestaltet hat, vor allen anderen Mineralstoffen geeignet, als Verdünnungsmittel der nährenden Bodenbestandtheile zu dienen, und verhält sich in dieser Beziehung wie der atmosphärische Stickstoff dem Sauerstoff gegenüber. Unter den Pflanzen sind es besonders die Gramineen, die Equisetaceen und rohrartigen Palmen, welche der Kieselsäure in grosser Menge bedürfen. Die Panzer vieler Infusorien bestehen fast ganz aus reiner Kieselsäure. Die Federn und Haare der Thiere hinterlassen beim Verbrennen eine an Kieselsäure reiche Asche.

Unter welchen Verhältnissen die Kieselsäure löslich ist.

Gewöhnliches Glas, Krystallglas und Wasserglas.

Die Substanz des Glases wird von einem kieselsauren Doppelsalze ausgemacht, welches aus kieselsaurem Kali oder Natron und kieselsaurem Kalk (beim gewöhnlichen Glase) oder kieselsaurem Bleioxyd (beim Krystallglase) besteht. Das in neuerer Zeit in so vielfacher Beziehung so wichtig gewordene sogenannte Wasserglas, welches Fuchs bereits 1818 bereiten lehrte, ist zweifach-kieselsaures Kali, die sogenannte Kieselfeuchtigkeit (*Liquor Silicum*) ist halbkieselsaures Kali. — Leitet man durch eine verdünnte Lösung von Wasserglas einen Strom Kohlensäuregases, so entsteht kohlensaures Kali, die Kieselsäure wird abgeschieden und das Ganze hierdurch zu einer steifen Kieselsäuregallerte, welche durch successives Auswaschen mit destillirtem Wasser, salzsäurehaltigem Wasser und abermals destillirtem Wasser ziemlich rein erhalten werden kann. Wird diese gereinigte Kieselsäuregallerte in verschlossenen Gefässen längere Zeit in einem Wasserbade erhitzt, so wird sie zu einer klaren Kieselsäurelösung verflüssigt, welche 2⅓ % Kieselsäure gelöst enthält (O. Maschke).

12. Wasserstoff.

$H = 1$.

Vom Wasserstoff, *Hydrogenium*, ist im ersten Theile § 44 ff. das in allgemeiner Beziehung Wissenswürdigste ausführlich mitgetheilt.

13. Kohlenstoff.

$C = 6$.

(*Carbonium.*)

Kohle.

§ 94. Man bezeichnet mit dem Namen Kohle im Allgemeinen den schwarzen Körper, welchen organische Substanzen beim

Erhitzen bei Ausschluss der Luft zurücklassen. Dass aber dieser Körper im Wesentlichen von einem nicht weiter zerlegbaren Elemente ausgemacht werde, dessen auszeichnende Eigenthümlichkeit darin bestehe, in Verbindung mit Sauerstoff die Luft, welche man bis dahin fixe Luft oder auch Luftsäure genannt hatte, zu liefern, wurde zuerst 1774 von Lavoisier auf dem Wege des Experimentes unzweifelhaft nachgewiesen und von ihm für diesen Körper der vom lateinischen Worte *Carbo*, Kohle, abgeleitete Name Carbone, von Hermbstädt durch Kohlenstoff wiedergegeben, im chemischen Systeme aufgenommen.

Vorkommen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff ist ein nie fehlender Bestandtheil alles Organischen, auch gehört derselbe zu den wenigen Grundstoffen, welche in der Natur auch frei, d. h. ausser Verbindung mit anderen Körpern, angetroffen werden, und zwar in zwei von einander durchaus abweichenden Formen, nämlich farblos, durchsichtig und in Formen des regulären Systems krystallisirt (Diamant), und schwarz, undurchsichtig und in rhomboëdrischen Tafeln krystallisirt (Graphit). Die sogenannte Steinkohle ist nicht reine Kohle, sondern ein mehr oder weniger vorgeschrittenes Entmischungsproduct einer durch plutonische und vulkanische Umwälzungen untergegangenen urweltlichen Vegetation, und enthält Kohlenstoff allerdings als vorwaltenden Bestandtheil, aber ausserdem noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und mancherlei mineralische Theile. Die Holzkohle ist fast reiner Kohlenstoff und wird, wie bekannt, in grosser Menge künstlich bereitet behufs der Verwendung als Feuerungsmaterial, desoxydirendes und reinigendes Mittel und zur Fabrication des Schiesspulvers. Die Wirksamkeit der Holzkohle in beiden letzteren Fällen wird ganz besonders durch ihre ausserordentliche Porosität und grosse Lockerheit bedingt. Die Steinkohlenkohle (Coaks) und Torfkohle dient nur als Feuermaterial und im Hochofenprocess mittelbar auch als desoxydirendes Mittel.

Wesentliches Kennzeichen des Kohlenstoffs.

§ 95. Das auszeichnendste Kennzeichen des Kohlenstoffes ist, wie schon erwähnt, die Production von Kohlensäure beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Körper in Sauerstoffgas oder sauerstoffgashaltiger Luft. Bei der Verbrennung in offener Luft kann die Production von Kohlensäure nicht wohl unmittelbar wahrgenommen, noch weniger der Quantität nach bestimmt werden. Beides geschieht aber leicht, wenn die Verbrennung innerhalb eines begrenzten Raumes mittelst gebundenen Sauerstoffs bewerkstelligt wird und die Verbrennungsproducte gesammelt werden. Zu diesem Behufe wird eine bestimmte Menge (etwa 0,5 Grmm.) von der organischen Substanz innig mit viel Kupferoxyd (Sauerstoffkupfer) gemengt, das Gemeng in ein Verbrennungsrohr (Fig. 61) geschüttet und in einem passenden Verbren-

Fig. 61.

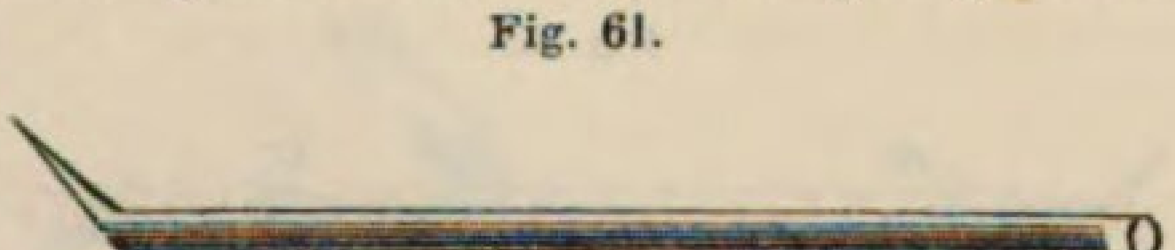
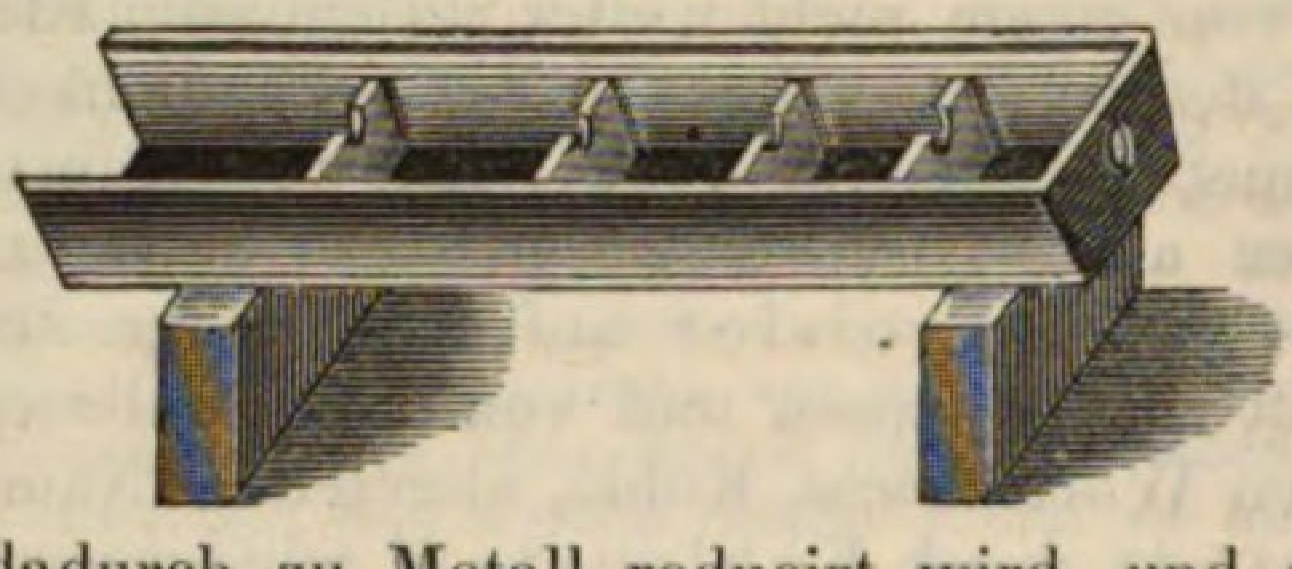


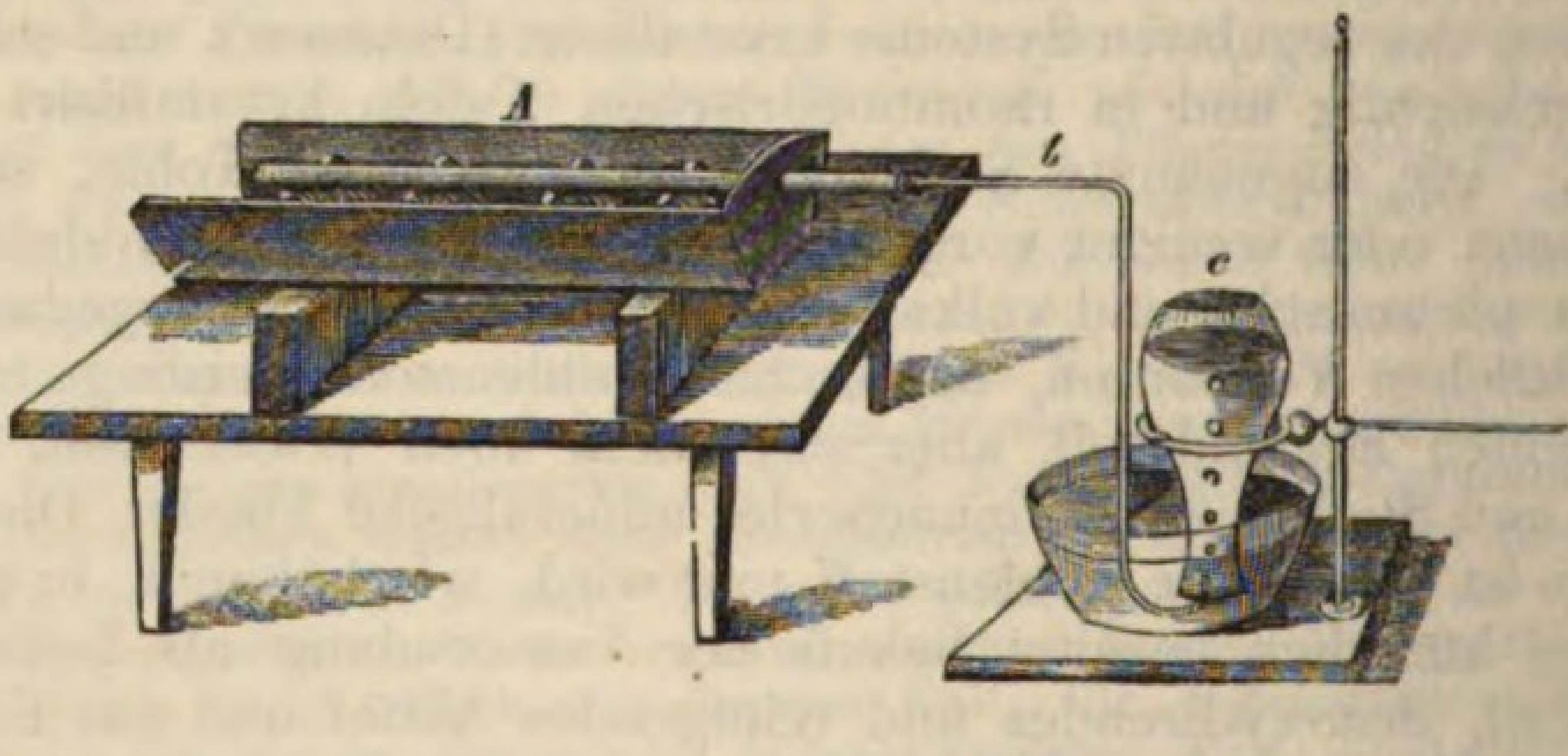
Fig. 62.



Verbrennung organischer Substanzen behufs der Nachweisung des Kohlenstoffs und

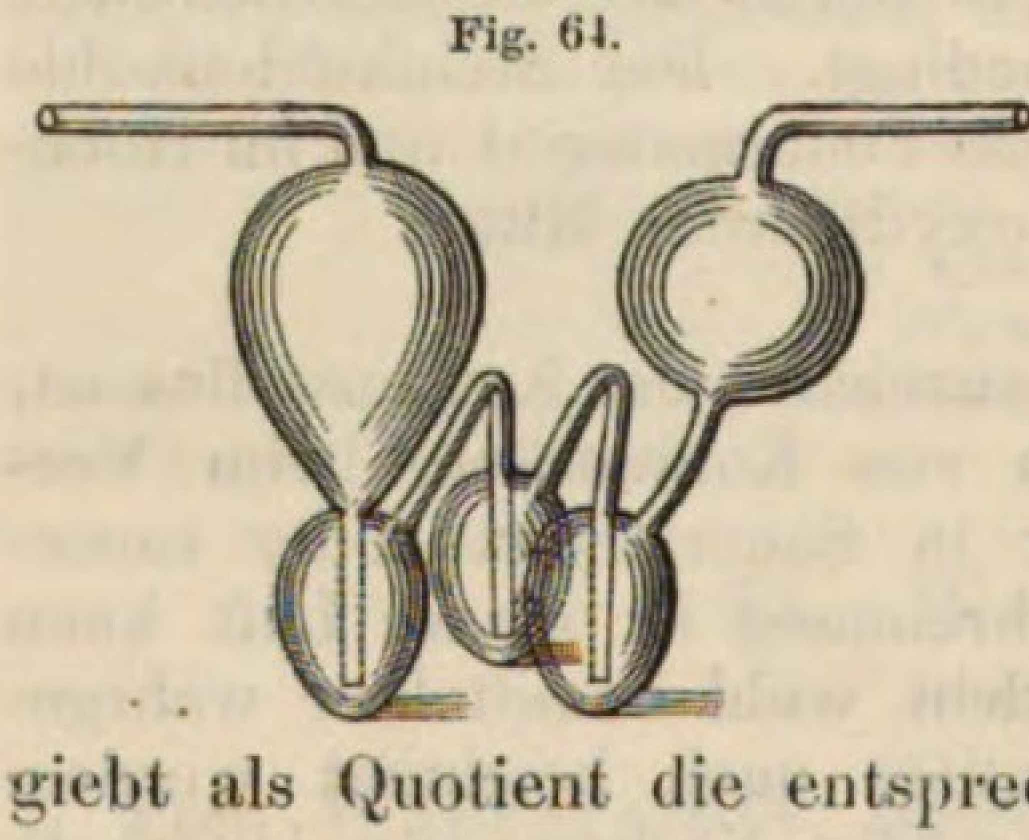
nungsofen (Fig. 62) glühend gemacht. Die verbrennlichen Bestandtheile, und somit auch der Kohlenstoff der organischen Substanz, verbrennen hierbei auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds, dat dadurch zu Metall reducirt wird, und die Kohlensäure entweich- gasförmig durch das offene Ende des Rohres, welches in passenr der Weise mit einer Vorrichtung verbunden ist, worin entwede- das Kohlensäuregas, behufs der näheren Prüfung seiner Eigenr thümlichkeiten als solches, gesammelt (Fig. 63), oder mittelst eines

Fig. 63.



dasselbe absorbirenden alkalischen Flüssigkeit (Kalk- oder Barytwasser) fixirt (Fig. 64) und durch die eintretende Trübung unmittelbar wahrnehmbar gemacht werden kann. Die Kohlensäure (CO^2) enthält in 22 Gewichtstheilen 6 Gewichtstheile Kohlenstoff, folglich $\frac{22}{6} = 3{,}667$, d. h. jedwede Quantität Kohlensäure durch 3,667 dividirt, giebt als Quotient die entsprechende Menge Kohlenstoff.

Fig. 64.



des Wasserstoffs.

Die kohlenstoffhaltigen organischen Substanzen enthalten mit sehr wenigen Ausnahmen gleichzeitig auch Wasserstoff; in solchem Falle wird die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs zugleich mit der des Wasserstoffs ausgeführt, und zwar folgendermaassen:

Fig. 65.

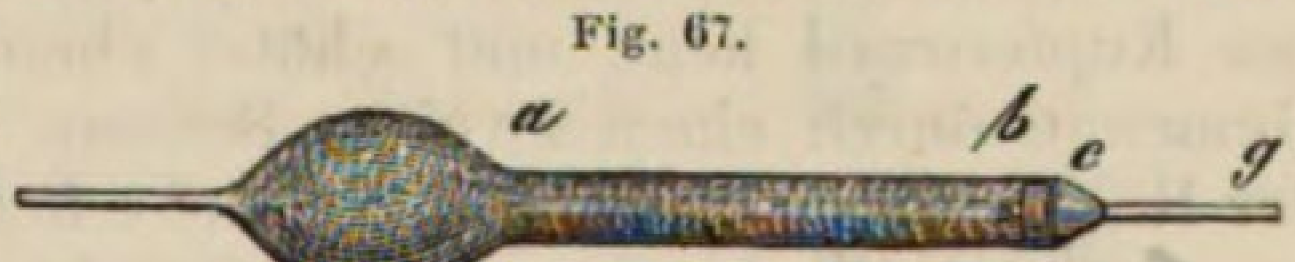


Die Verbrennungsröhre (Fig. 65), 18—24 Zoll lang, 4—5 Linien weit und 1 Linie dick

Verbrennung organischer Substanzen behufs der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

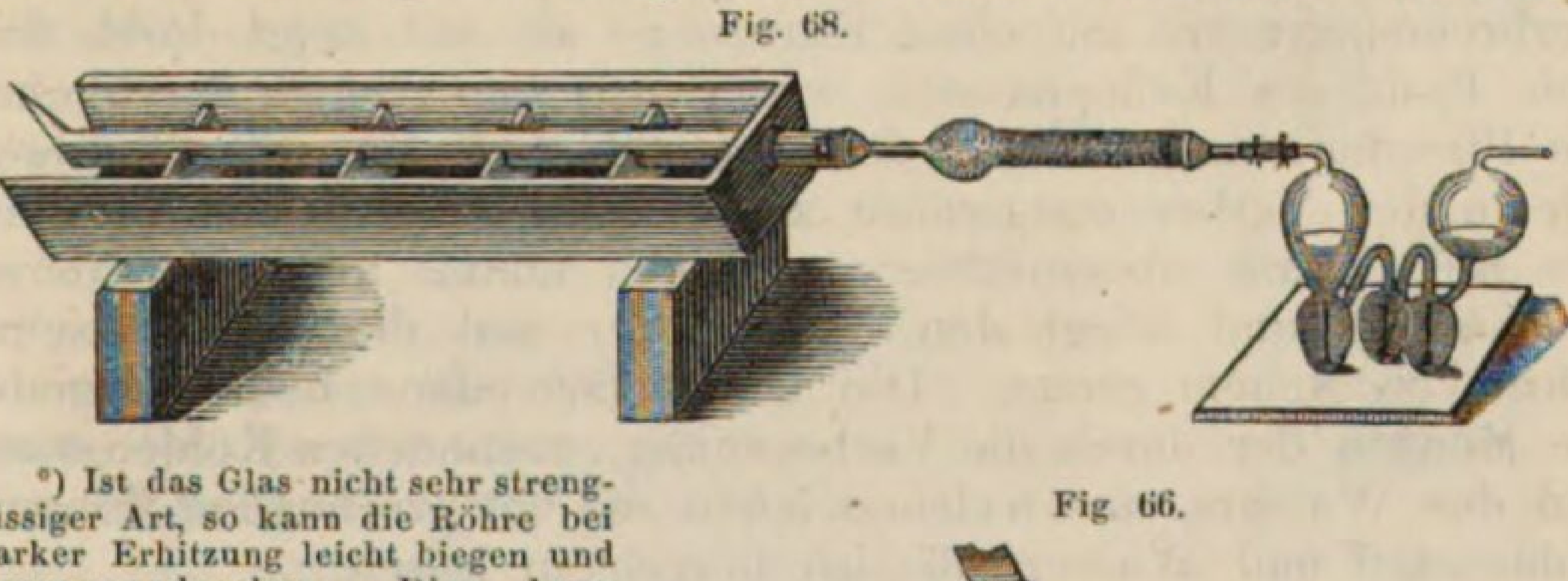
im Glase,*) wird wohl gereinigt und getrocknet, darauf bis *a* mit reinem Kupferoxyd, dann von *a* bis *b* mit der Mischung aus der zu verbrennenden Substanz und Kupferoxyd gefüllt. Um diese Mischung zu bereiten, wird die organische Substanz vorher fein gepulvert und in einem zweckmässigen Austrocknungsapparat (vgl. S. 34) vollständig entwässert; dann werden 0,3 bis 0,6 Grmm., je nach deren Reichthum an Kohlenstoff und Wasserstoff, davon abgewogen und in einem lauwarmen Porcellanmörser mit der zur Ausfüllung des angegebenen Raumes nöthigen Menge des ebenfalls gut ausgetrockneten, noch warmen Kupferoxyds gemengt. Nachdem diese Mischung eingetragen, wird der Mischungsmörser noch mit etwas von demselben Kupferoxyd abgespült, mit diesem der Raum von *b* bis *c* gefüllt, darüber noch bis zu etwa 1 Zoll von der Mündung reines Kupferoxyd geschüttet, und endlich ein loser Stöpsel von ausgeglühtem Asbest eingeschoben. Man legt hierauf die Röhre horizontal, klopft damit etwas auf, damit sich oberhalb der Füllung ein leerer Kanal bilde, legt sie in den Verbrennungsofen, so dass sie um etwa $^1/_2$ Zoll aus dem Ofen herausragt, und verbindet das herausragende Ende mittelst eines durchbohrten, gut schliessenden trockenen Korks mit dem zur Aufnahme des Wassers bestimmten Rohre (Fig. 67).

Fig. 67.



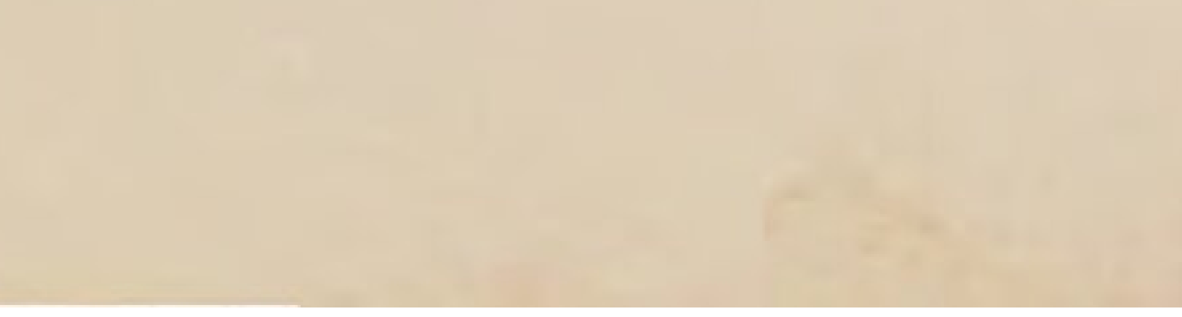
Dieses letztere wurde aber vorher von *a* bis *b* mit Stücken von Chlorcalcium, einem höchst hygroskopischen Körper, gefüllt, darauf, nachdem etwas Baumwolle vorgelegt, bei *c* mit einem Kork, durch welchen die enge Glasröhre *g* geht, verschlossen, der Kork mit Siegellack überzogen und das Ganze endlich genau gewogen. Nachdem die also beschickte Chlorcalciumröhre an das Verbrennungsrohr angepasst worden, wird sie durch die enge Glasröhre *g* mittelst eines Rohres aus geschwefeltem Kautschuk mit dem die Kalilauge enthaltenden Apparat, dessen Gewicht vorher ebenfalls genau bestimmt ist, luftdicht verbunden, so dass das Ganze nun die durch Fig. 68 dargestellte Gestalt darbietet. Ehe man

Fig. 68.



*) Ist das Glas nicht sehr strengflüssiger Art, so kann die Röhre bei starker Erhitzung leicht biegen und zusammenschmelzen. Dies kann man verhindern, wenn man sie mit einem bandförmigen Streifen dünnen Kupferblechs umwickelt, dessen beide Enden mit etwas Eisendraht zusammen gehalten werden (Fig. 66).

Fig 66.



jedoch die Verbrennung beginnt, prüft man zunächst, ob alle Verbindungen luftdicht schliessen. Man nähert zu diesem Behufe vorsichtig eine glühende Kohle der leeren Kugel des Chlorcalciumrohres, wodurch einige Blasen Luft aus dem Apparate durch die Kalilösung hindurch ausgetrieben werden und diese nach dem Erkalten in der grösseren, der Chlorcalciumröhre zugewendeten Kugel einen höheren Stand einnimmt, als in der kleineren. Bleibt dieser höhere Stand der Lösung in der grösseren Kugel längere Zeit derselbe, so halten alle Fugen dicht und man kann zur Verbrennung schreiten.

Verbrennung organischer Substanzen behufs der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

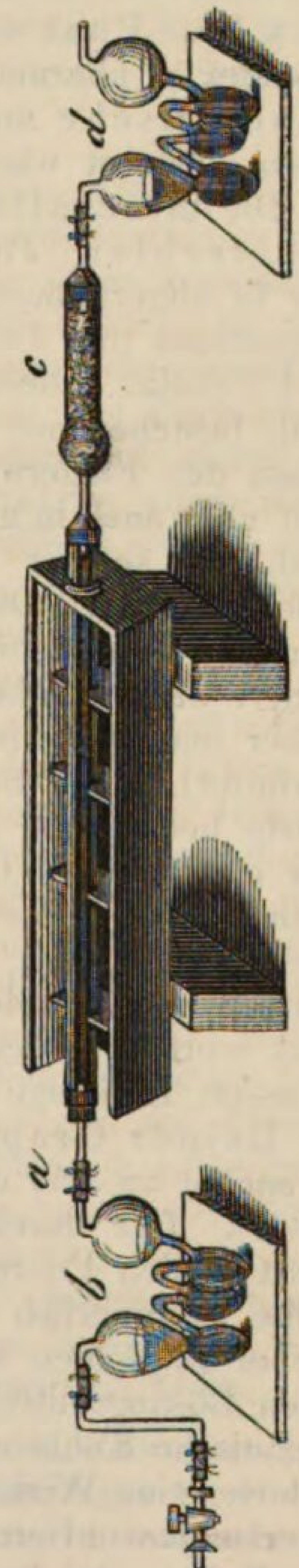
Zuerst wird der vordere Theil der Verbrennungsröhre, wo das reine Kupferoxyd liegt, zum Glühen gebracht, indem man diesen Theil allmälig mit glühenden Kohlen umgiebt und endlich ganz damit bedeckt. Damit aber hierbei der Theil der Röhre, welcher das Gemenge enthält, nicht zu schnell schon durch die strahlende Wärme der glühenden Kohlen erhitzt werde, schützt man ihn durch einen kleinen Schirm von Eisenblech, der so beschaffen ist, dass man ihn längs der Röhre hin- und herbewegen kann. Darauf erhitzt man den entgegengesetzten Theil der Verbrennungsröhre zunächst der aufgebogenen Spitze, wo auch reines Kupferoxyd liegt, und schützt ebenfalls das daneben liegende Gemenge durch einen zweiten Schirm. Sobald auch dieser Theil der Röhre glüht, rückt man den bei *c* befindlichen vorderen Schirm um etwas nach hinten, legt glühende Kohlen auf und fährt in dieser Weise l a n g s a m fort, bis beide Schirme hinweggenommen sind und die Röhre in ihrer ganzen Länge glüht. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser sammelt sich zum grösseren Theile in der Kugel, und nur wenig wird in das Chlorcalcium übergeführt, von diesem aber vollständig zurückgehalten, während das Kohlensäuregas unvermindert durch und in den Kaliapparat strömt und von der Lauge absorbirt wird. Wenn zuletzt die ganze Röhre rothglüht und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Man nimmt die Kohlen zum grösseren Theil hinweg, kneipt die feine Spitze der Verbrennungsröhre mit einer Kornzange ab und saugt durch das freie Ende des Kaliapparates, worin man zuvor einen durchbohrten Pfropfen angesetzt hat, sehr langsam Luft ein, um mit dieser alle in der Verbrennungsröhre zurückgebliebene Kohlensäure in den Kaliapparat überzuführen. Endlich nimmt man das Ganze auseinander und wiegt den Kalibehälter und die Chlorcalciumröhre von Neuem genau. Die Gewichtszunahme beider ergiebt die Mengen der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure und des Wassers, aus welchen leicht die entsprechenden Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff sich berechnen lassen.

Es giebt einige organische Substanzen, welche durch Kupferoxyd nur schwierig vollständig verbrannt werden können, theils weil sie sich mit letzterem nicht hinreichend innig vermengen

lassen, theils weil sie beim Erhitzen viel Kohle abscheiden, die dann nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupferoxyd in Berührung sich befindet. Solche schwer verbrennliche Stoffe verbrennt man gewöhnlich mittelst geschmolzenen und wieder fein gepulverten chromsauren Bleioxyds ($PbO\,CrO^3$), welches bei gleichem Volum viel mehr Sauerstoff enthält, als das Kupferoxyd, ausserdem schmilzt und in starker Glühhitze Sauerstoffgas entwickelt, wodurch alle etwa abgeschiedene Kohle völlig verbrennt. Den gleichen Zweck kann man übrigens mit Umgehung des chromsauren Bleioxyds, dessen Gebrauch Uebelstände anderer Art einschliesst, auch mittelst Kupferoxyds erreichen, wenn man gleichzeitig Sauerstoffgas anwendet, welches man aus einem Gasbehälter durch die an beiden Enden offene Verbrennungsröhre strömen lässt, in der sich die Mischung aus der organischen Substanz und dem Kupferoxyd und das freie Kupferoxyd befindet. In die Verbrennungsröhre bringt man zuerst einen losen Pfropfen von durchgeglühtem Asbest ein, schüttet auf diesen zuerst reines Kupferoxyd und verfährt damit weiter, wie im Vorhergehenden angegeben. Man legt die Röhre hierauf in den Verbrennungsofen und verbindet das vordere Ende, wie Fig. 69 es darstellt, zunächst mit einer gewogenen Chlorcalciumröhre *c*, dann mit einem gewogenen Kaliapparat *d*. Das hintere Ende, durch welches das Sauerstoffgas einströmen soll, steht zunächst mittelst der engen Röhre *a* mit einem Kugelapparat, welcher concentrirte Schwefelsäure enthält, und dieser dann mit dem Gasbehälter in Verbindung. Die Schwefelsäure dient zur Austrocknung des aus letzterem ausströmenden Sauerstoffgases.

Verbrennung organischer Substanzen behufs der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Fig. 69.



Nachdem Alles in der angegebenen Weise zusammengesetzt worden, prüft man, wie oben angegeben, den Verschluss des Apparats, öffnet, wenn derselbe als gut sich erwiesen, behutsam den Hahn des Gasbehälters, so dass das Sauerstoffgas nur sehr langsam Blase für Blase aus demselben durch die Schwefelsäure herausströmt, und beginnt dann, die Verbrennungsröhre allmälig mit glühenden Kohlen zu umgeben, und zwar ganz in der oben beschriebenen Weise. So wie die Verbrennungsröhre durch und durch glüht, hört auch das Durchströmen von Gas durch den Kaliapparat auf,

weil alles noch weiter zutretende Sauerstoffgas nun von dem reducirten Kupfer aufgenommen wird, welches von Neuem in Kupferoxyd sich umwandelt. So wie diese Wiederoxydation vollendet ist, beginnt das Durchströmen von Gas von Neuem, und der Versuch ist vollendet. Man nimmt die Kohlen hinweg, öffnet die Verbindung zwischen dem Schwefelsäureapparat und der engen Röhre *a*, verschliesst dann den Gasbehälter und lässt erkalten. Nachdem dies geschehen, nimmt man die einzelnen Theile auseinander und wiegt die Chlorcalciumröhre und den Kalibehälter. Das regenerirte Kupferoxyd in dem Verbrennungsrohre kann zu neuen Versuchen wieder angewandt werden.

§ 96. Pharmaceutische Zubereitungen. Man unterscheidet in pharmakologischer Beziehung je nach dem Ursprunge mineralische und organische Kohle, und von dieser letzteren zunächst wieder vegetabilische und animalische.

Vorkommen des Graphits und

Die mineralische Kohle oder Graphit, *Graphites*, auch Wasserblei, *Plumbago*, genannt, findet sich im Mineralreiche vor in abgerundeten Massen und Afterkrystallen in Gängen des Urgebirges und Uebergangsgebirges, besonders im Granit, Gneis und Urkalk. Diese Massen, welche sehr weich und abfärbend sind, bestehen aus äusserst zarten Plättchen und lassen sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlen. Bisweilen tritt der Graphit aber auch in grösseren Platten auf, welche sechsseitige Tafeln sind. In solcher Form findet sich Graphit zuweilen auch in Hochöfen vor. Der natürliche Graphit ist übrigens niemals vollkommen rein, sondern mehrentheils mehr oder weniger durch andere mineralische Substanzen verunreinigt, Eisen z. B. fehlt nie, daher man auch früher den Graphit für Kohlenstoffeisen (Eisencarburet) hielt. Sehr reiner Graphit, welcher auch die nöthige Härte besitzt, um Zeichnenstifte daraus schneiden zu können, ist der englische, in Cumberland bei Borrowdale vorkommend; doch enthält auch dieser zuweilen gegen 13—15 % fremde Gemengtheile (Talk- und Thonerde, Kieselsäure, Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd), welche demselben, nachdem er vorher fein gepulvert worden, durch successive Behandlung mit heisser Salzsäure, Wasser, Kalilauge und abermals Wasser entzogen werden können.

Reinigung desselben.

Reiner Graphit besitzt ein spec. Gewicht = 1,8 bis 2,09 (Diamant = 3,5) und leitet die Elektrizität (Diamant ist ein Nichtleiter). Der durch Salzsäure und Kalilauge gereinigte Graphit führt in den Pharmakopöen den Namen *Graphites depuratus*. Derselbe ist innerlich und äusserlich gegen Flechten und verwandte Uebel empfohlen worden; bei seiner gänzlichen Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und seinem gänzlichen Mangel an dem die organische Kohle auszeichnenden absorbirenden Vermögen dürfte jedoch seine Wirksamkeit sehr problematisch und solcher Graphit überhaupt wohl nur als ein Mittel, fettigen Körpern ähnlich, den Zutritt der Luft zu den krankhaften Theilen abzuschliessen, wirksam sein.

Es kommt übrigens auch verfälschter, theilweis aus Schwefelblei und Schwefelantimon bestehender Graphit im Handel vor, welcher leicht an seinem Verhalten vor dem Löthrohre und gegen Salzsäure erkannt werden kann. Graphit.

Reiner Graphit giebt beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre weder Geruch noch Dampf von sich, und auf der Kohle bildet sich nicht der geringste Beschlag, auch ist er sehr schwer verbrennlich.

Reine Salzsäure, mit reinem Graphit bis zum Sieden erhitzt, nimmt nichts daraus auf, was leicht daran zu erkennen, dass die nachträglich mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit nach dem Abfiltriren ebenso farblos ist, wie zuvor, und das Filtrat weder vor noch nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoff irgendwie gefärbt oder gefällt wird.

Vegetabilische Kohle, *Carbo vegetabilis,* nennt man gewöhnlich die, durch Verkohlen des von dikotyledonischen Bäumen abstammenden Holzes, gewonnene Kohle. Zum arzneilichen Gebrauche wird die Kohle leichter Holzarten, welche an Substanzen arm sind, die vor der Verkohlung eine Schmelzung erleiden (Harze, Gerbestoff), wie z. B. Linden- und Buchenholz, benutzt. Diese Kohle ist fast reiner Kohlenstoff mit einem nur geringen Gehalt an Aschenbestandtheilen, welche auch durch Auskochen mit Wasser zum grössten Theil entfernt werden können. Die ausgekochte Kohle wird in einem bedeckten unglasirten irdenen Topfe allmälig bis zum beginnenden Glühen des Topfes erhitzt, darauf erkalten gelassen und auf geeignete Weise in feines Pulver verwandelt. Sie führt nun den Namen: *Carbo praeparatus.* — Die Holzkohle ist ein sehr schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität, viel leichter verbrennlich als Graphit, und besitzt auch in Folge ihrer ausserordentlichen Porosität eine Eigenschaft, die diesem gänzlich abgeht, und worauf sich ganz besonders ihre arzneiliche und technische Anwendung gründet, nämlich die Eigenschaft, aus lufterfüllten Räumen Gasarten, Dämpfe und miasmatische Ausflüsse in sich zu condensiren, ebenso aus mit farbigen, fauligen und riechenden Stoffen beladenen Flüssigkeiten diese Stoffe in sich aufzunehmen und aus der Flüssigkeit zu entfernen, endlich die Fähigkeit, die Fäulniss organischer Körper zu verhindern und aufzuhalten, wo sie bereits eingetreten ist. Nicht poröse, obwohl äusserst fein zertheilte Kohle, z. B. Russkohle, und ebenso grossporige glänzende Kohle, wie man sie durch Verkohlung schmelzbarer organischer Substanzen, z. B. Zucker, Stärkemehl, erhält, besitzt diese Eigenschaft nicht. Vegetabilische Kohle

Thierkohle (*Carbo animalis*) nennt man den schwarzen kohligen Körper, welcher beim Erhitzen nicht flüchtiger thierischer Materien bei Ausschluss der Luft zurückbleibt. Sie unterscheidet sich von der vegetabilischen Kohle zunächst durch einen bedeu- Thierkohle.

tenden Gehalt an Stickstoff, welcher um so grösser ist, je kürzere Zeit die Erhitzung gedauert hat. Wegen des grösseren Reichthums der thierischen Körpertheile an mineralischen Substanzen ist auch die Thierkohle reicher daran als die Pflanzenkohle, und zwar in verschiedenem Grade je nach der Art der zur Verkohlung benutzten Theile. Am reichsten daran ist die Knochenkohle, deren Gehalt an verbrennlichen Theilen kaum 5 % beträgt. Durch successive Behandlung mit Wasser, Salzsäure und wieder Wasser lassen sich diese anorganischen Gemengtheile entfernen. Die Thierkohle, welche aus nicht schmelzbaren thierischen Materien gewonnen worden, besitzt ein sehr bedeutendes Absorptionsvermögen für aufgelöste Stoffe, sie übertrifft in dieser Beziehung die Pflanzenkohle um Vieles; daher auch die grossartige Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrication. Auch in den pharmaceutischen Laboratorien wird die Thierkohle in manchen Fällen als Entfärbungsmittel benutzt; sie muss jedoch, um solchen Zwecken ohne anderweitigen Nachtheil zu entsprechen, einer successiven Behandlung mit Wasser, stark verdünnter Salzsäure und abermals Wasser unterworfen werden. Durch Wasser werden die darin löslichen salzigen Einmengungen, durch verdünnte Salzsäure der kohlensaure Kalk und das Schwefelcalcium, und durch abermalige Behandlung mit Wasser die zurückgebliebene Salzsäure entfernt. Bei Anwendung der Thierkohle, besonders der phosphorsauren Kalk haltigen, als entfärbendes Mittel darf übrigens nicht ausser Acht gelassen werden, dass das absorbirende Vermögen derselben sehr häufig auch auf Substanzen sich erstreckt, deren Entfernung nicht beabsichtigt wird, so z. B. auf die organischen Basen, daher auch bei gerichtlich chemischer Aufsuchung dieser letzteren solche Thierkohle zur Entfärbung nicht benutzt werden darf.

Knochenkohle.

Thierkohle als Arzneimittel.

Die Thierkohle wird zuweilen auch als Arzneimittel angewandt, und zwar meistens im rohen Zustande, wie sie unmittelbar aus der Verkohlung gemengter Körpertheile hervorgeht. Mehrere ehemals übliche und in neuerer Zeit wieder aufgetauchte Mittel, so z. B. die gebrannten Kukuke (*Cuculi usti*), gebrannte Maulwürfe (*Talpae ustae*), gebrannte Schwalben (*Hirundines ustae*), die Kalbfleisch- und Elsterkohle (*Carbo Carnis vitulini* und *Carbo Picae*) bestehen aus derartiger Kohle, deren arzneilicher Wirksamkeit eine sehr complexe Ursache zum Grunde liegt, und welche auch je nach der Art der Gewinnungsweise und der Aufbewahrung nicht unbedeutende Schwankungen erleiden dürfte. Am wirksamsten dürfte die Fleischkohle, welche gewiss auch die übrigen Arten vollständig ersetzen kann, sein, wenn sie aus vorher möglichst ausgetrocknetem Material bei nicht allzu hoher Temperatur und nicht allzu lange fortgesetzter Erhitzung bereitet, dann schnell pulverisirt worden ist und darauf in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Eine besondere

Art von Kohle, welche ehemals häufiger als gegenwärtig als Arzneimittel benutzt wurde, ist endlich noch die **Schwammkohle** (*Carbo Spongiae*), das Verkohlungsproduct des Meerschwammes. Diese Kohle ist besonders reich an kohlensaurem Kalk und Kieselsäure, und enthält auch, wenn zweckmässig bereitet, Iod im Zustande von Iodnatrium. Diesem besonders wird die specifische Wirksamkeit der Schwammkohle gegen den Kropf zugeschrieben. — Das Iod ist aus dem Meerwasser, dem Medium, worin der Schwamm vegetirt, in den Organismus übergegangen und ein integrirender Bestandtheil des letzteren geworden, so dass es nur nach Zerstörung der Organisation durch Wasser daraus ausgezogen werden kann. Wird die Desorganisation bis zur vollständigen Verkohlung gesteigert, so entweicht fast alles Iod. Es ist daher die Form von Kohle, in welcher der Meerschwamm gewöhnlich gereicht wird, gewiss die unzweckmässigste, wenn man von der Ansicht ausgeht, dass Iod die specifische Wirksamkeit des Mittels bedingt. Am zweckmässigsten, von diesem Gesichtspunkt ausgehend, ist es, den Schwamm nur bis zur starken Bräunung zu rösten, was sich sehr gut in einer Kaffeetrommel bei mässigem, flammendem Feuer ausführen lässt, nachdem man den Schwamm vorher ln kleine Stücke zerschnitten und scharf ausgetrocknet hat. In dem völlig verkohlten Schwamm sind übrigens Substanzen enthalten, welche in dem bloss gerösteten Schwamme fehlen, nämlich Schwefelcalcium und Rhodannatrium, ersteres macht durch die Schwefelwasserstoffentwickelung, welche es veranlasst, den Gebrauch der Schwammkohle sehr widerlich.

Carbo Spongiae.

§ 97. Der Kohlenstoff ist ausschliesslich ein säuerungsfähiges Radical, so besonders dem Sauerstoff und dem Schwefel gegenüber. Dessen Aequivalent ist jedoch durch eine verschiedene Zahl ausdrückbar, je nach dem allotropischen Zustande, unter welchem er in eine Verbindung eingeht. Der in der Kohlensäure $= CO^2$ und dem Kohlenoxyd $= CO$, den beiden einzigen unmittelbar durch feuriges Verbrennen des Kohlenstoffs in Sauerstoffgas darstellbaren Sauerstoffverbindungen desselben, enthaltene Kohlenstoff hat das Zeichen C, besser vielleicht aC, und den Werth $= 6$. In der Oxalsäure, worin auf 24 Gewichtstheile Sauerstoff ($= 3$ Aequiv.) 12 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten sind, ist aber höchst wahrscheinlich eine andere Modification des Kohlenstoffs enthalten, deren Aequivalent doppelt so gross ist und durch $bC = 12$ oder durch Ox zu bezeichnen und *Oxalium* oder auch *Oxalyl* zu benennen sein dürfte. Für das verschiedene Aequivalent des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Modificationen spricht auch die verschiedene specifische Wärme desselben als Diamant, Graphit und Kohle (vergl. S. 73).

Chemische Verhältnisse des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff, in einem Uebermaasse von Sauerstoffgas erhitzt verbrennt stets zu Kohlensäuregas $= CO^2$, dessen Volum dem

des verzehrten Sauerstoffgas gleich ist; lässt man umgekehrt Sauerstoffgas über ein Uebermaass von bis zum heftigen Glühen erhitzter Kohle strömen, so entsteht Kohlenoxydgas = CO, dessen Volum doppelt so gross ist, als das des dabei verbrauchten Sauerstoffgases.

Sauerstoff-Kohlenstoff-Verbindungen.

Kohlensäure und Kohlenoxyd sind, wie schon erwähnt, die einzigen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen, welche auf dem so eben angegebenen Wege unmittelbar aus ihren Bestandtheilen sich erzeugen lassen. Andere, sofern sie nicht auch Naturproducte sind, treten nur als Producte chemischer Entmischungsprocesse auf.

Es gehören dahin die Oxal- oder Kleesäure = C^2O^3 (vgl. § 157), Mesoxalsäure (ein Entmischungsproduct der Harnsäure) = C^3O^4, Mellith- oder Honigsteinsäure (ausschliesslich im Mineralreiche als Bestandtheil des Honigsteins = $Al^2O^3 3\overline{Ml} + 15HO$) = C^4O^3, Krokonsäure = C^5O^4, und die Rhodizinsäure, welche beide als Nebenproducte bei der Darstellung des Kaliums auftreten.

Von diesen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen sind aber nur die Kohlensäure und die Kleesäure von besonderem pharmaceutischen Interesse. Von der letzteren wird später bei den organischen Säuren, von denen sie nicht wohl trennbar ist, die Rede sein.

Kohlensäure.

$CO^2 = 22.$

(*Acidum carbonicum.*)

Vorkommen der Kohlensäure

§ 98. Die Kohlensäure, ehemals Luftsäure (*Acidum aëreum*) und fixe Luft (*aër fixus*) genannt, ist die sauerstoffreichste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs und entsteht sowohl beim feurigen Verbrennen des Kohlenstoffs in allen allotropischen Formen, und kohlenstoffhaltiger Körper in einem Uebermaasse von Sauerstoff, sowohl freiem als gebundenem, und bei vielen Entmischungsprocessen organischer Körper bei und ohne Zutritt der Luft, so beim Athmen (S. 10), bei der Verwesung (S. 11), bei der weinigen Gährung. Auch strömt sie an vielen Orten aus dem Innern der Erde in grosser Menge hervor, und zwar sowohl für sich allein, als auch in Wasser gelöst, und bildet endlich in Verbindung mit Basen, besonders Kalk, einen Hauptbestandtheil vieler Mineralien und zuweilen ganzer Gebirge. Gewöhnlich bedient man sich auch solcher natürlicher kohlensaurer Salze zur Gewinnung von Kohlensäure im isolirten Zustande, indem man diese, am häufigsten kohlensauren Kalk (Kreide oder Marmor) und kohlensaure Magnesia (Magnesit), der Einwirkung einer verdünnten stärkeren Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) aussetzt.

Die Kohlensäure spielt

Die Kohlensäure spielt im Haushalt der Natur, sowohl der anorganischen als der organischen, eine sehr wichtige Rolle. Sie

verleiht dem Wasser die Fähigkeit, die festesten Gesteine zu zersetzen und deren Bestandtheile aus den Tiefen der Erde zu Tage zu fördern, so besonders den Kalk, das Eisen, die Alkalien; sie ist das wesentliche Material; woraus die Pflanzen und durch diese die Thiere den zum Aufbau ihres Organismus nothwendigen Kohlenstoff entnehmen (vergl. S. 13). Der Kohlenstoff der unsere Steinkohlen- und Braunkohlenlager bildenden Ueberreste einer urweltlichen riesigen Vegetation war ursprünglich in Form von Kohlensäuregas in der Atmosphäre enthalten.

im Haushalt der Natur eine wichtige Rolle.

Apparate zur Entwickelung von Kohlensäure.

§ 99. Bedarf man zu irgend einem Zwecke eines längere Zeit gleichmässig anhaltenden Stromes Kohlensäuregases, so bedient man sich hierzu des in Fig. 71*a* dargestellten Apparates. Man schüttet in die Flasche *A* gepulverten Marmor oder Kreide und darüber so viel Wasser, als erforderlich, um einen Brei zu bilden, passt dann den Pfropfen mit dem Trichterrohre *a* und dem Gasableitungsrohre *b* luftdicht auf und lässt durch ersteres concentrirte Schwefelsäure langsam in einem dünnen Strahle einfliessen. Befindet man sich im Besitz von weichem Magnesit (natürliche kohlensaure Magnesia), so kann man mit noch grösserer Bequemlichkeit des Apparates Fig. 71*b* sich bedienen. In den Bleikorb wird Magnesit in nussgrossen Stücken gelegt und der Cylinder mit Schwefelsäure, welche mit 4—5 Theilen Wasser verdünnt ist, bis zu zwei Dritttheil vollgegossen.

Fig. 70*a*.

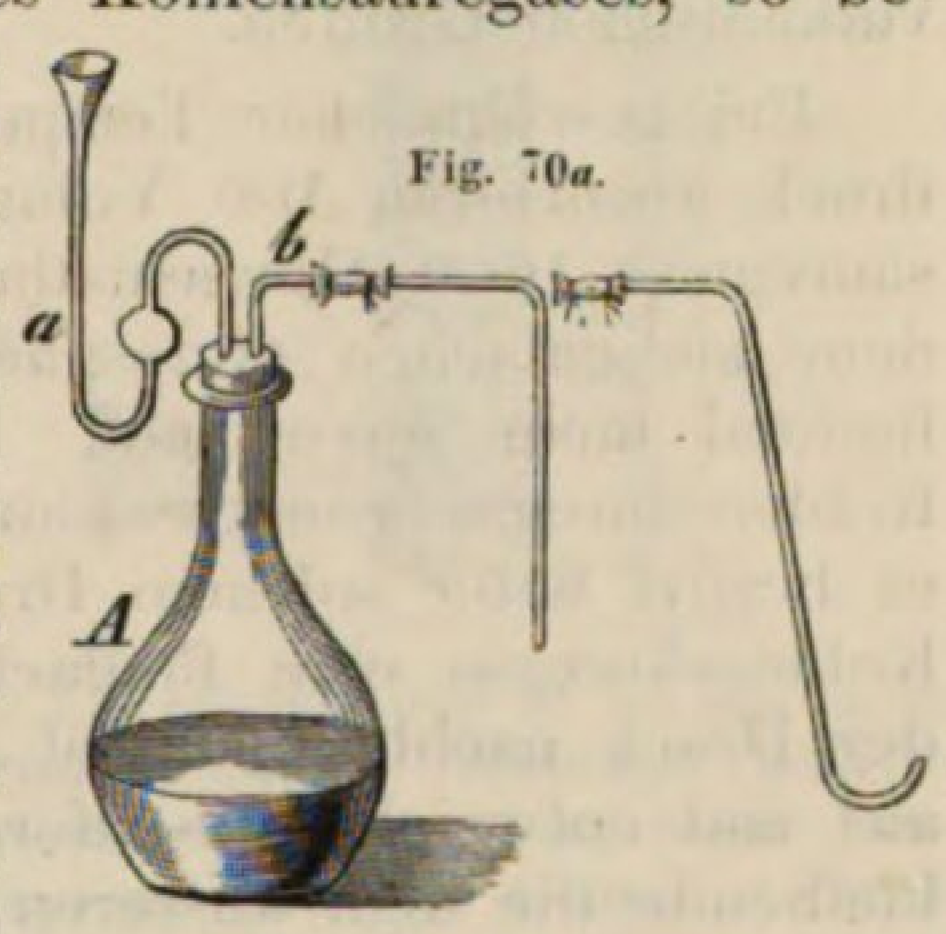
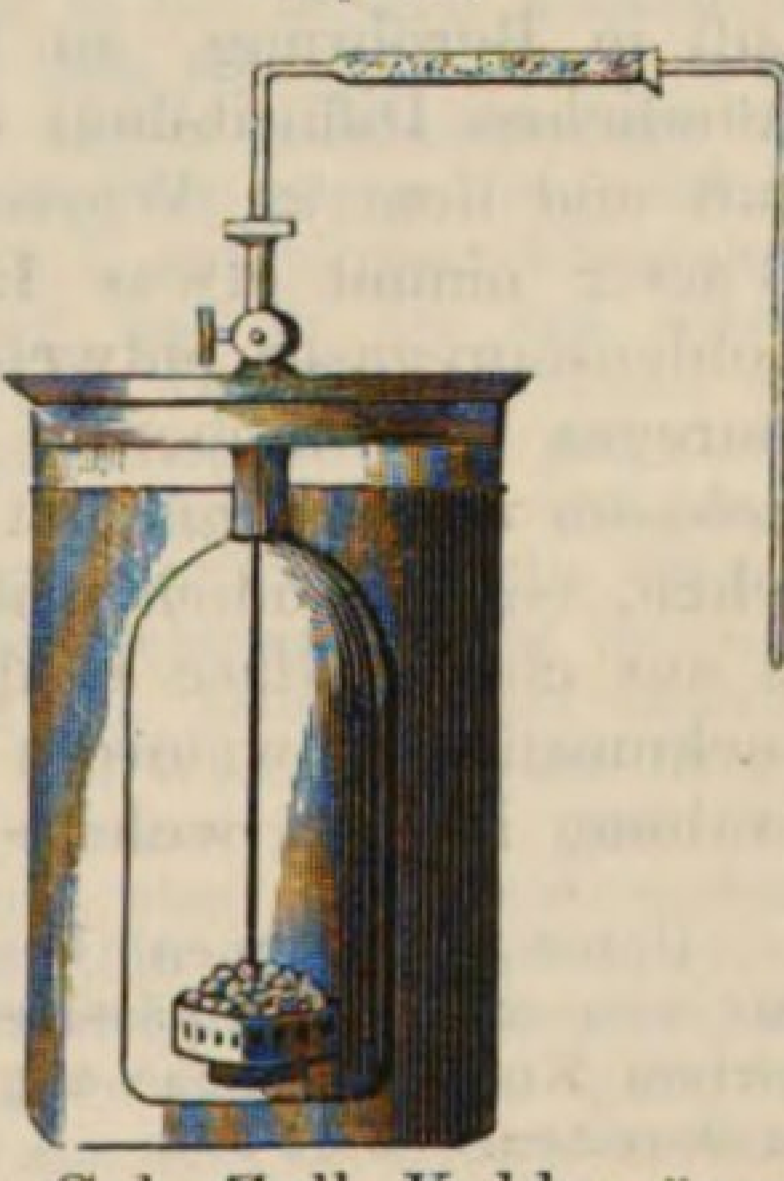


Fig. 70*b*.



Im Kleinen und zu chemischen Versuchen kann man auch Kohlensäuregas durch Erhitzen von doppelt kohlensaurem Natron in ähnlicher Weise, wie man Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali (S. 9) darstellt, entwickeln. 100 Gran dieses Salzes liefern gegen 26 Grane oder 48 Cub.-Zoll Kohlensäuregas und gleichzeitig 10 Grane Wasser. Als Rückstand bleibt wasserleeres einfach-kohlensaures Salz zurück.

Eigenschaften der Kohlensäure

§ 100. Die Kohlensäure ist unter den gewöhnlichen Verhältnissen eine farblose Luft von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, anderthalbmal schwerer als die Luft, 100 Preuss. Cub.-Zoll wiegen 58 $^1/_8$ Pr. Grane, 1000 Cub.-Cent. wiegen bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 1,977 Gramme. Das Kohlen-

Die Kohlensäure ist unathembar.

säuregas ist nicht athembar; zu 1—1 ½ % der atmosphärischen Luft beigemengt, macht es diese unfähig, für die Dauer den Athmungsprocess zu unterhalten; 7—8 % machen sie gänzlich unathembar, lebende und brennende Körper ersticken in solcher Luft. Man darf sich daher auch nur mit grosser Vorsicht in solche Räume begeben, worin ein Uebermaass von Kohlensäuregas sich vorfinden kann, so z. B. in Brunnen, deren Wasser aus grosser Tiefe hervorquillt, in Souterrains, welche lange Zeit ausser Verbindung mit der atmosphärischen Luft gewesen, oder worin gährende Flüssigkeiten (Bier, Wein) sich befinden, oder endlich worin Kohlensäuregasquellen ausmünden, wie z. B. in gewissen vulkanischen Grotten.

Kohlensäure und Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem einfachen Luftdruck absorbiren 100 Volume luftfreies Wasser 106 Vol. Kohlensäuregas, 1000 Gewichtstheile daher 2 Gewichtstheile. Unter dem siebenfachen atmosphärischen Drucke nimmt das Wasser fünfmal mehr davon auf, 100 Vol. Wasser folglich 530 Vol. Kohlensäuregas von gewöhnlicher Dichte, oder, was dasselbe ist, es besitzt unter solchem Drucke das in das Wasser eingepresste Kohlensäuregas eine fünffach grössere Dichtigkeit. Sowie aber der Druck nachlässt, dehnt sich auch das zusammengepresste Gas aus und entweicht blasenförmig aus dem Wasser, bis das zurückbleibende die dem äusseren Drucke angemessene Dichtigkeit erlangt hat. Bleibt aber das Wasser noch länger mit der äussern Luft in Berührung, so tritt in Folge der den Luftarten eigenthümlichen Diffusibilität eine Ausgleichung zwischen der äusseren Luft und dem im Wasser enthaltenen Kohlensäuregas ein. Das Wasser nimmt etwas Luft auf und der allergrösste Theil des Kohlensäuregases entweicht in die Atmosphäre. Das mit Kohlensäuregas unter höherem Drucke imprägnirte Wasser wird *Aqua carbonica acidula* genannt; es besitzt einen erfrischenden säuerlichen, eigenthümlich prikelnden Geschmack und moussirt, wenn es aus einem Glase in das andere gegossen wird; es wird durch Lackmustinctur weinroth gefärbt, bringt in Kalkwasser eine weisse Trübung hervor, welche durch mehr Wasser wieder verschwindet.

Vase aërofuge.

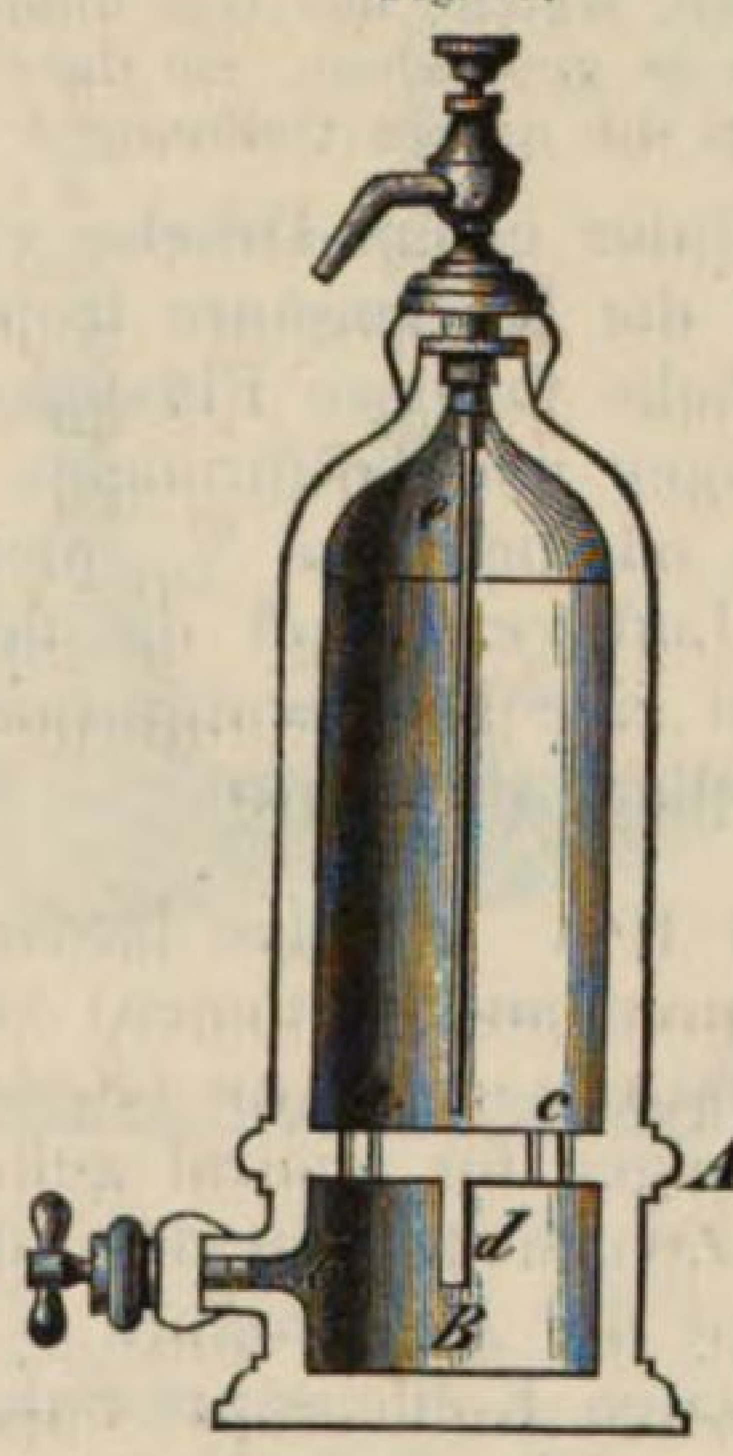
Unter dem Namen *Vase aërofuge* kommen im Handel kleine Apparate von sehr zweckmässiger Construction vor, um solches mit comprimirtem Kohlensäuregas angeschwängertes Wasser in kürzester Zeit sich zu bereiten.

Fig. 71 zeigt das Aeussere, Fig. 72 den Durchschnitt eines solchen Apparats. Eine steinzeugene Flasche ist durch den Zwischenboden *A* in 2 Abtheilungen, eine untere kleinere *B* und eine obere grössere *C* getheilt. Die untere fasst ungefähr ¼ Pfund, die obere 3 Pfund (sehr nahe 1 ¼ Preuss. Quart Wasser. Die untere Abtheilung ist zur Aufnahme der die Kohlensäure liefernden Materialien bestimmt, welche durch die Oeffnung *b*, die durch einen zinnernen Schraubenstöpsel mit Bajonnettschloss verschlossen wird, eingetragen werden. Die obere Abtheilung dient zur Aufnahme des Wassers und lässt sich durch einen ähnlichen Schraubenstöpsel, worin die zum Abzapfen des Inhalts der Flasche bestimmte Vor-

Fig. 71.



Fig. 72.



Apparat zur Bereitung kohlensäurehaltigen Wassers

richtung angebracht ist, verschliessen. Der Zwischenboden *A* ist mit einer bis zur Hälfte des Raumes reichenden Scheidewand *d* versehen, welche den Zweck hat, die Kohlensäure entwickelnden Materialien beim Eintragen in die umgelegte Flasche aufzunehmen, und bei *a* und *c* durch einige feine Oeffnungen durchbohrt, durch welche das in der unteren Abtheilung entwickelte Kohlensäuregas in das in der oberen Abtheilung befindliche Wasser gelangt. Die Vorrichtung zum Abzapfen der Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus einem mit einem Kautschukringe belegten Ventile, das durch eine stark federnde Spirale gegen die Oeffnung der Röhre gepresst wird, durch welche der in *C* enthaltenen Flüssigkeit der Eintritt in die urnenförmige Erweiterung und in die von dieser schräg herabgehende Ausflussröhre gestattet ist. Drückt man oben auf den Knopf des Stiftes, welcher an dem Ventile sitzt, so wird die Feder zurückgedrängt, jene Oeffnung also frei. Soll der Apparat beschickt werden, so schraubt man die zinnerne Ventilvorrichtung ab und füllt die Abtheilung *C* mit Wasser. Nachdem die Ventilvorsichtung wieder fest aufgeschraubt worden ist, legt man die Flasche um, schraubt den unteren Schraubstöpsel auf, giesst in *B* ein Weinglas voll Wasser, schüttet darauf fünf Drachmen grobgepulvertes doppeltkohlensaures und vier und eine halbe Drachme grobgepulverte Weinsteinsäure eins nach dem andern hinein, verschliesst sogleich die Oeffnung fest, stellt die Flasche aufrecht, lässt, indem man auf das Ventil drückt, ungefähr so viel Wasser ab, als man unten hineingegossen, heraus und setzt dann den Apparat unter zuweiligem behutsamen Rütteln bei Seite. Die aus dem kohlensauren Salze durch die Weinsäure freigemachte Kohlensäure geht durch die feinen Oeffnungen des Zwischenbodens hindurch, wird zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt, und sammelt sich zum Theil über derselben in comprimirtem Zustande an. Sie beträgt von der angegebenen Menge doppeltkohlensauren Natrons 157 Grane oder 271 Cub.-Zoll Kohlensäuregas von gewöhnlicher Dichte, welche in einem Raum von kaum 100 Cub.-Zoll Inhalt eingepresst sind. Um vor jedem Nachtheil, welchen ein etwaiges Zerspringen der Flasche veranlassen könnte, vollständig gesichert zu sein, ist es gut, die Flasche mit verzinntem Draht überflechten zu lassen. Auch darf man nicht versäumen, den Apparat nach jedesmaligem Gebrauche

gut zu reinigen und besonders darauf zu achten, dass die feinen Oeffnungen, welche das Gas hindurchlassen sollen, sich nicht verstopfen, und, wenn es geschehen, sie durch Füllen der Flasche mit warmem Wasser, wobei die untere Oeffnung *b* offen bleibt, wieder frei zu machen.

Flüssige Kohlensäure

Unter einem Drucke von 36 Atmosphären bei 0° Temperatur wird die Kohlensäure tropfbarflüssig und bildet eine äusserst bewegliche farblose Flüssigkeit, welche unter allen Körpern, festen, flüssigen und luftförmigen, das stärkste Ausdehnungsvermögen besitzt, nämlich um $^9/_{20}$ beim Erwärmen von 0° bis + 30°. An der Luft verdampft die flüssige Kohlensäure schnell und erzeugt dabei eine Temperaturerniedrigung bis —90° C., wobei ein Theil derselben starr wird.

Kohlensäure-Salze.

§ 101. Mit den basischen Metalloxyden (einige von den amphoteren ausgenommen) verbindet sich die Kohlensäure zu Kohlensäure-Salzen (*Sales carbonici, Carbonates*), von denen diejenigen für neutral gelten, in denen der Sauerstoff der Säure das Zweifache von dem der Basis ausmacht, daher das Aequivalent der Kohlensäure = CO^2 = 22. Von den also zusammengesetzten Kohlensäure-Salzen sind nur diejenigen in Wasser löslich, welche Kali, Natron, Lithion oder Ammoniumoxyd als Base enthalten, die übrigen werden aber durch ein Uebermaass von Kohlensäure mehr oder weniger leicht löslich gemacht. Bleiben aber solche Lösungen mit der Luft in Berührung oder werden sie erwärmt, so entweicht das Uebermaass an Kohlensäure und die neutrale Verbindung fällt nieder. Die Kohlensäure-Salze sind leicht an dem Verhalten gegen mässig verdünnte Salzsäure erkenntlich; es findet unter Aufbrausen die Entwickelung von Kohlensäuregas statt, welches als solches durch den Mangel an auffallendem Geruche und die weisse Trübung, welche dadurch in Kalkwasser veranlasst wird, erkenntlich ist.

Soll die entweichende Kohlensäure dem Gewichte nach bestimmt werden, so verfährt man zu diesem Zwecke auf verschiedene Weise, je nachdem die mit der Kohlensäure verbundene Base mit Schwefelsäure ein in Wasser leicht lösliches Salz giebt oder nicht.

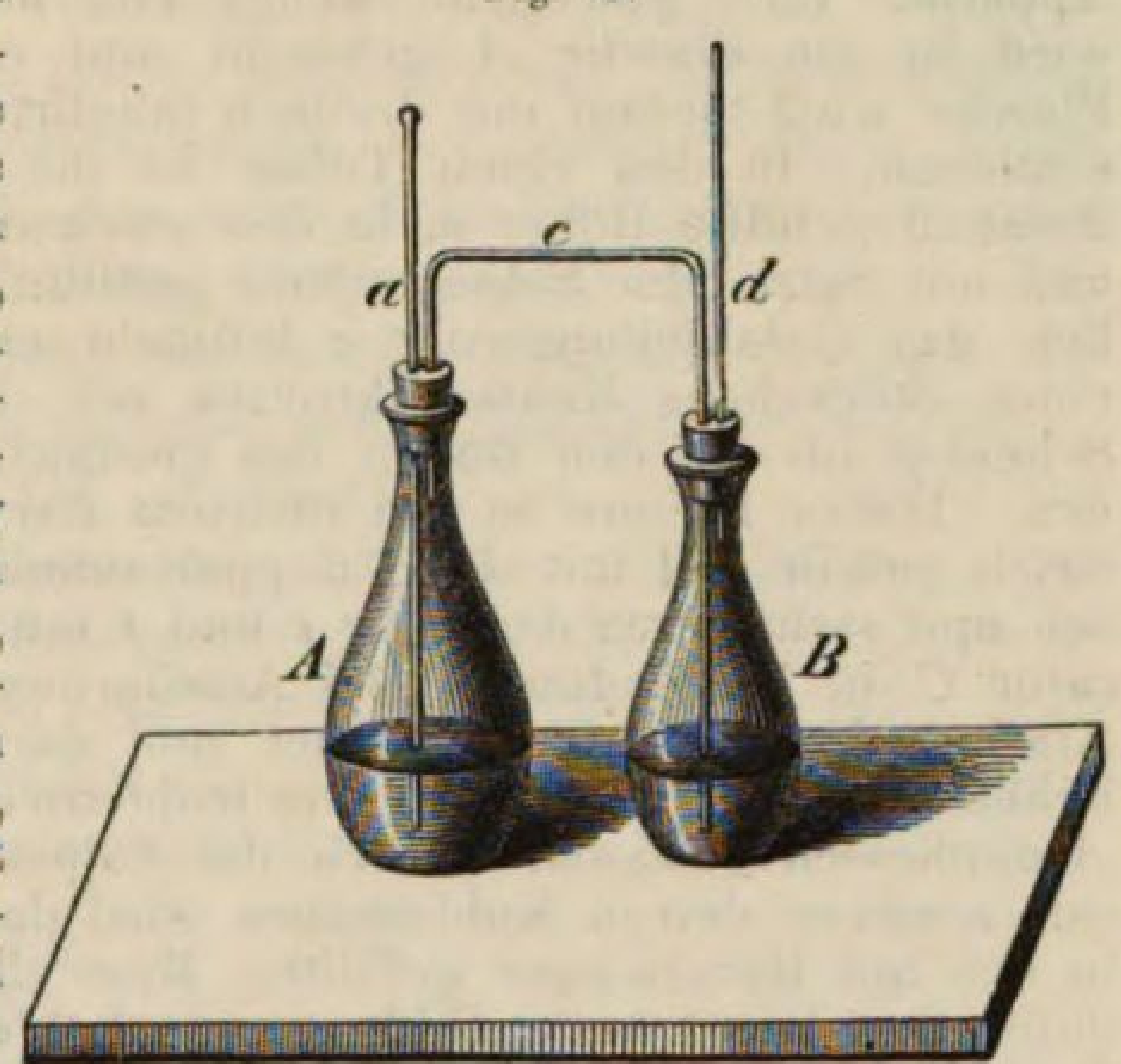
Quantitative Bestimmung der Kohlensäure.

a) Die Base giebt mit Schwefelsäure ein lösliches Salz. Man bringt in den kleinen Kolben *A* (Fig. 73) eine gewogene Menge von dem zu zersetzenden Kohlensäuresalz nebst etwas Wasser, in den Kolben *B* concentrirte Schwefelsäure, und setzt beide Kolben mittelst der Glasröhre *c*, welche in den beiden doppelttubulirten Kautschukstöpseln luftdicht eingelassen ist, in Verbindung. Diese Stöpsel sind ausserdem noch mit den Röhren *a* und *d* versehen und selbst luftdicht in beide Kolben eingepasst. Nachdem die Oeffnung der Röhre *a*, welche bis auf den Boden von *A* hinabreicht, durch ein Wachskügelchen dicht verschlossen worden, wird der Apparat auf einer empfindlichen Waage in das Gleichgewicht gebracht. Saugt man nun durch die Röhre *d*, welche in *B* nur bis dicht unter den Stöpsel hinabreicht, behutsam etwas Luft aus dem Apparate, so entsteht in *A* ein luftverdünnter Raum, und hört man mit dem Saugen auf, so fliesst etwas concentrirte Schwefelsäure aus *B* durch *c* nach *A* und bewirkt die Entwickelung von Kohlensäuregas. Das entwickelte Gas entweicht durch *c* und ist genöthigt, ehe es aus *d* heraus-

Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure nach Fresenius und Will.

tritt, durch die conc. Schwefelsäure zugehen, welche die Feuchtigkeit zurückhält. Ist die erste Entwickelung von Kohlensäure zu Ende, so wird von Neuem durch Saugen die Luft verdünnt, damit von Neuem Säure zu dem Salze fliesse, und dies wird wiederholt, bis die Zersetzung beendet ist. Durch die Vermischung der Säure mit der Flüssigkeit in *A* erwärmt sich diese so stark, dass kein Gas von derselben zurückgehalten wird. Schliesslich entfernt man den Wachspfropfen, lässt erkalten, saugt durch *d* Luft durch den Apparat, um das Kohlensäuregas zu verdrängen, und bestimmt, nachdem man den Wachspfropfen mit auf die Schaale gelegt, den Gewichtsverlust, welcher gleich ist dem Kohlensäuregehalt des geprüften Salzes. — Das eben beschriebene Verfahren ist zuerst von Fresenius und Will für alkalimetrische Prüfungen vorgeschlagen und angewandt worden, daher es auch nach diesen Chemikern genannt wird.

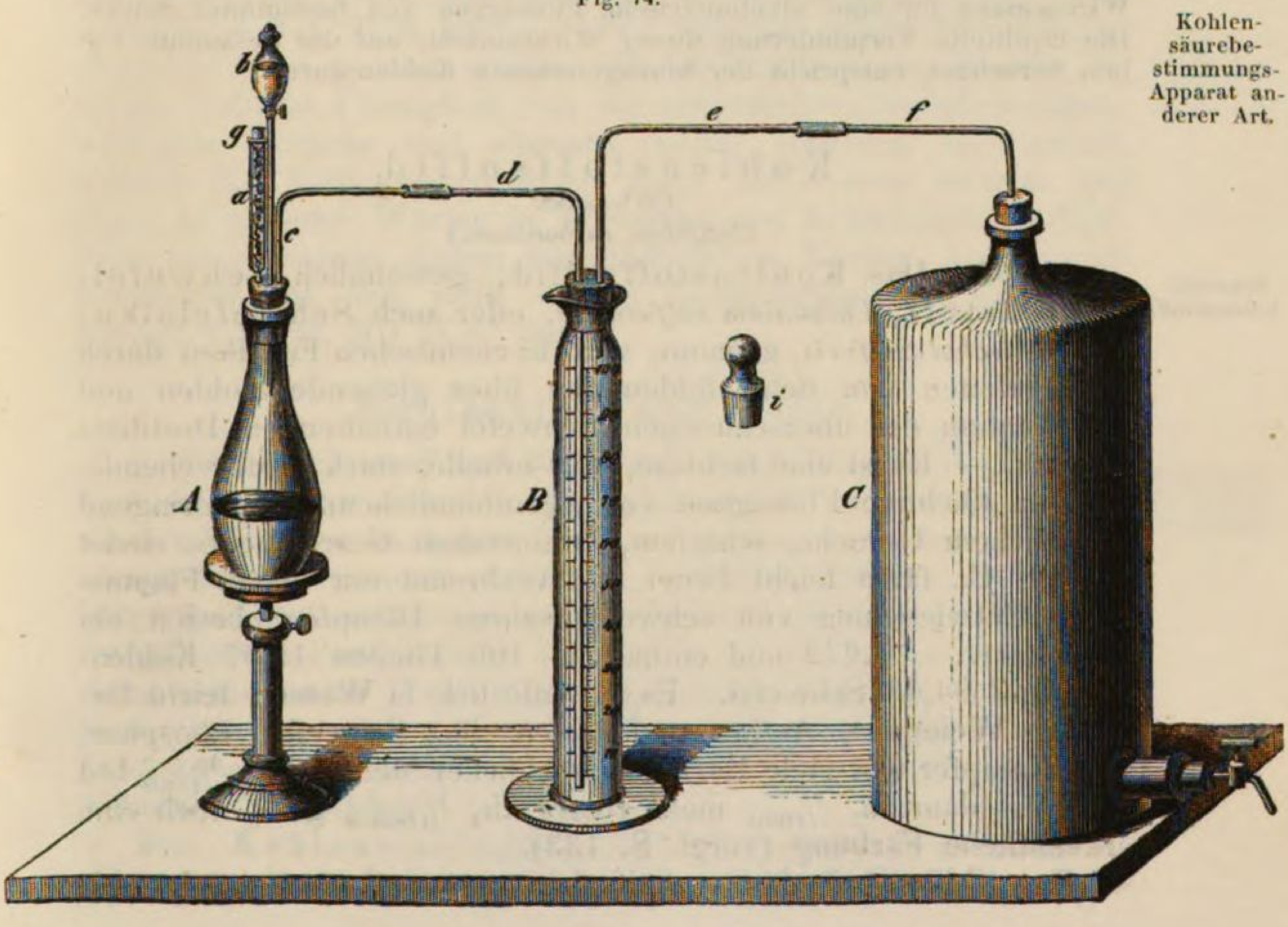
Fig. 73.



b) **Die Base giebt mit Schwefelsäure ein unlösliches oder wenig lösliches Salz.** In solchem Falle muss zur Zersetzung des Kohlensäuresalzes Salz- oder Salpetersäure angewandt werden. Man benutzt zu solchem Zwecke den in der nachstehenden Fig. 74 dargestellten

Kohlensäurebestimmungs-Apparat anderer Art.

Fig. 74.



Apparat. Eine gewogene Menge von der fein zerriebenen Verbindung wird in die Flasche *A* gebracht und etwas Wasser nachgefüllt. Die Flasche wird hierauf mit dreifach tubulirter Kautschukkappe luftdicht verschlossen. In den einen Tubus ist die erweiterte, mit Stückchen von Aetzkali gefüllte Röhre *a*, in den zweiten der mit einem Hahn versehene und mit Salz- oder Salpetersäure gefüllte Trichter *b*, in den dritten endlich das Gasableitungsrohr *c* luftdicht eingepasst. Letzteres ist mittelst eines Stückchens Kautschukrohres mit dem Rohre *d*, dessen verticaler Schenkel bis auf den Boden des graduirten Cylinders *B* reicht, verbunden. Dieser letztere ist mit titrirtem Barytwasser bis zum 100sten Theilstrich gefüllt und mit einem doppelt tubulirten Kautschukstöpsel verschlossen und steht durch das Rohr *e* und *f* mit dem mit Wasser gefüllten Aspirator *C* in Verbindung. Bei Ausführung der Prüfung wird zuerst der Ausfluss des Aspirators geöffnet und darauf aus dem Trichter *b* durch behutsames Oeffnen des Hahnes tropfenweise Salpetersäure in die Flasche *A* einfliessen gelassen. Durch die Salpetersäure wird das Kohlensäuresalz zersetzt; dessen Kohlensäure wird durch die Wirkung des Aspirators in den mit Barytwasser gefüllten Messcylinder herübergezogen und hier durch den Baryt unter Bildung von kohlensaurem Baryt zurückgehalten. Nachdem alles Kohlensäuresalz in der Flasche *A* zersetzt und der Trichter *b* wieder verschlossen worden, wird der Stöpsel *g* von dem Kalirohre hinweggenommen und der Aspirator noch eine Zeitlang in Thätigkeit erhalten, bis man sicher ist, dass alles Kohlensäuregas aus der Flasche *A* verdrängt ist. Man verschliesst hierauf den Aspirator, hebt die Verbindung zwischen *c* und *d* und zwischen *e* und *f* auf, nimmt den Kautschukpfropfen aus dem Messcylinder heraus und verschliesst letzteren mit dem gut eingeschmirgelten Glasstöpsel *i* luftdicht. Sobald die Flüssigkeit in dem Messcylinder sich vollständig geklärt, giesst man einen bestimmten Theil davon in ein Becherglas ab und prüft nun deren neutralisirende Wirksamkeit für eine alkalimetrische Flüssigkeit von bestimmter Stärke. Die ermittelte Verminderung dieser Wirksamkeit, auf das gesammte Volum berechnet, entspricht der hinzugetretenen Kohlensäure.

Kohlensäurebestimmung.

Kohlenstoffsulfid.

$CS^2 = 38.$

(*Sulfidum carbonicum.*)

Schwefelkohlenstoff.

§ 102. Das **Kohlenstoffsulfid**, gewöhnlich **Schwefelkohlenstoff**, *Carbonium sulfuratum*, oder auch **Schwefelalkohol**, *Alcohol Sulfuris*, genannt, wird in chemischen Fabriken durch Hinüberleiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen und Rectification des überschüssigen Schwefel enthaltenden Destillats bereitet. — Es ist eine farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende, äusserst flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringend widerlichem Geruche, scharfem, brennendem Geschmacke, siedet bei 42° C., fängt leicht Feuer und verbrennt mit blauer Flamme unter Entwickelung von schwefeligsauren Dämpfen, besitzt ein spec. Gew. = 1,272 und enthält in 100 Theilen 15,97 Kohlenstoff und 84,03 Schwefel. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen, löst Schwefel, Phosphor, Iod, Kampfer und viele Harze in reichlicher Menge auf; $^1/_{1000}$ Iod färbt es blauroth, $^1/_{2000}$ mehr rosenroth, $^1/_{100000}$ giebt noch eine erkenntliche Färbung (vergl. S. 133).

Das Kohlenstoffsulfid verhält sich gegen alkalische Schwefel-

metalle wie eine Säure und vereinigt sich mit ihnen zu schwefelkohlensauren Salzen (*Sales sulfocarbonici, Sulfocarbonates*), worin der Sauerstoff der gewöhnlichen Kohlensäure-Salze durch Schwefel ersetzt ist, so z. B. das schwefelkohlensaure Kali oder kohlenschwefelige Schwefelkalium (*Sulfocarbonas kalicus*) = KS, CS^2. Kaustische Alkalien lösen das Kohlenstoffsulfid langsam auf unter Bildung von kohlensaurem und schwefelkohlensaurem Salze ($3HOKO + 3CS^2 = KOCO^2 + 2KSCS^2 + Aq$). Wird zur Auflösung eines schwefelkohlensauren Alkali's eine Säure zugesetzt, so bildet sich unter Wasserzersetzung kohlenschwefeliger Schwefelwasserstoff (*Sulfocarbonas sulfhydricus* oder *Sulfhydras sulfocarbonicus*) oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkohlensäure (*Acidum sulfhydrocarbonicum*) = HS, CS^2, eine braune, ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche, mit basischen Oxyden zusammengebracht, abermals Wasser und schwefelkohlensaure Salze liefert. — Bringt man Kohlenstoffsulfid, anstatt mit einer wässerigen, mit einer weingeistigen Kalilösung zusammen, so entsteht unter Umwandlung des Weingeistes in Aethyloxyd (vergl. § 144) ein Doppelsalz eigenthümlicher Art, nämlich eine Verbindung von 1 Aequiv. kohlensaurem Aethyloxydkali (C^4H^5O, KO $+ 2CO^2$) mit 2 Aequiv. schwefelkohlensaurem Schwefeläthyl-Schwefelkalium (C^4H^5S, KS $+ 2CS^2$), woraus durch Chlorwasserstoffsäure das Kalium hinweggenommen und durch Wasserstoff ersetzt werden kann, so dass nun die Verbindung C^4H^5O, HO $+ 2CO^2 + 2(C^4H^4S$, HS $+ 2CS^2)$ entsteht, welche früher Xanthogensäure genannt wurde. Es ist eine lackmusröthende, ölartige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, zwiebelartigem, widrigem Geruche und schwach saurem scharfem Geschmack, welche die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zersetzt und schon in gelinder Wärme in Weingeist und Kohlensulfid zerfällt. Berzelius nannte diesen eigenthümlichen Körper Aethyloxyd-Bisulfocarbonat und stellt dessen Zusammensetzung durch die Formel C^4H^5O, HO $2CS^2$ dar.

Chemisches Verhalten.

Was man Xanthogensäure genannt hat.

Kohlenstoff und Chlor.

Chlor-Kohlenstoffverbindungen.

§ 103. Kohlenstoff und Chlor gehen auf directem Wege keine Verbindung unter einander ein, wohl aber auf indirectem, so z. B. wenn man Chlor im Sonnenlichte auf gewisse organische Kohlenwasserstoffverbindungen einwirken, oder ein Gemisch von vollkommen entwässertem Chlorgas und Kohlenstoffsulfiddämpfen durch ein rothglühendes Porzellanrohr strömen lässt. Bis jetzt sind auf solchem mittelbarem Wege vier verschiedene Kohlenstoff-Chlorverbindungen dargestellt worden, nämlich: Kohlenstoffbichlorid $= CCl^2$, Kohlenstoffsesquichlorid $= C^2Cl^3$, Kohlenstoffchlorür = CCl und Kohlenstoffhypochlorür $= C^2Cl$.

Das Kohlenstoffsesquichlorid, auch Anderthalb-Chlorkohlenstoff (*Sesquichloretum carbonicum, Carbonium sesqui-*

Anderthalb-Chlorkohlenstoff. *chloratum*) und Kohlenstoffhyperchlorür genannt, wurde vor einigen Jahren als specifisches Heilmittel gegen die asiatische Cholera empfohlen und angewandt, jedoch, wie es scheint, ohne erheblichen Erfolg. Es ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf das Oel des ölbildenden Gases, dessen empirische Formel C^2H^4Cl ist, und auf Aethylchlorür (C^4H^5Cl), und entsteht, indem in beiden successiv aller Wasserstoff durch Chlor verdrängt und ersetzt wird (vergl. S. 120). Das in beiden Fällen als Endproduct auftretende Kohlenstoffsesquichlorid ist in seinen Eigenschaften vollkommen identisch, die intermediären Producte sind aber verschieden. Derselbe Körper kann auch gewonnen werden, indem man Kohlenstoffbichlorid dampfförmig durch eine glühende Porcellanröhre treibt, die Zersetzungsproducte (CCl, C^2Cl^3 und 2 Cl) in einen grossen, stark abgekühlten Ballon leitet und diesen dann dem Sonnenlichte aussetzt. Fast augenblicklich wird freies Chlor absorbirt und das flüssige Gemeng aus Kohlenstoffsesquichlorid und Kohlenstoffchlorür verwandelt sich in festes Kohlenstoffsesquichlorid. — Die auf die eine oder die andere Art gewonnene Verbindung wird durch Auflösen in heissem Weingeist und Krystallisirenlassen oder durch Eintröpfeln der spirituösen Lösung in Wasser, welches ganz wenig Kali enthält, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Trocknen zwischen Fliesspapier gereinigt. Es ist farblos, fast geschmacklos, von campherartigem Geruch, schmilzt bei 160°, siedet bei 180° und bildet Dämpfe, welche sich in kaltem Raume zu Krystallen verdichten. Es ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

Doppelt-Chlorkohlenstoff. Das Kohlenstoffbichlorid, aus welchem, wie eben angegeben, der arzneilich angewandte Chlorkohlenstoff bereitet werden kann, entsteht in ähnlicher Weise aus dem Methylchlorür wie das Kohlenstoffsesquichlorid aus dem Aethylchlorür. Es kann aber auch, wie von Kolbe entdeckt worden ist, ohne Dazwischenkunft einer organischen Kohlenwasserstoffverbindung unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid) gewonnen werden. Man leitet zu diesem Zwecke einen Strom vollkommen getrockneten Chlorgases durch ein Gefäss, welches Schwefelkohlenstoff enthält, aber nicht erwärmt wird, und lässt das aus demselben entweichende Gemeng von Chlorgas und Schwefelkohlenstoffdampf in ein Porzellanrohr treten, das zur Vergrösserung der Oberfläche mit Porcellanscherben angefüllt ist und welches in einem Ofen in lebhafter Rothglühhitze erhalten wird. Es entstehen hierbei Chlorschwefel und Kohlenstoffbichlorid, welche sich beide gemeinschaftlich in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage verdichten, die mit der Porcellanröhre in Verbindung gesetzt ist. Um aus diesem Gemenge das Kohlenstoffbichlorid rein zu erhalten, wird ersteres allmälig so, dass es sich nicht erhitzt, mit Kalkmilch oder Kalilauge im Ueberschuss versetzt, einige Zeit unter öfterem Um-

schütteln damit stehengelassen und dann destillirt. Das Kohlenstoffbichlorid destillirt unverändert über, während der Chlorschwefel und das Alkali sich wechselseitig in Chlormetall und unterschwefeligsaures Salz, welche in dem Destillationsgefässe zurückbleiben, verwandelt haben. — Das Kohlenstoffbichlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,56 spec. Gewicht, riecht angenehm ätherartig, siedet bei 77° C., wird vom Wasser nicht aufgenommen, wohl aber von Weingeist und Aether. Kalilauge zersetzt es nicht. Durch ein glühendes Rohr getrieben, zerfällt es, wie schon erwähnt, in Chlor und ein flüssiges Gemeng von Sesquichlorid und Chlorür.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Natürliche Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

§ 104. Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich direct nicht mit einander vereinigen. Nichtsdestoweniger existirt aber eine grosse Anzahl von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, welche entweder unmittelbar organischen Ursprungs sind oder aus der Entmischung solcher Producte hervorgehen. Zu den natürlich vorkommenden pharmaceutisch wichtigen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen gehören die **sauerstofffreien ätherischen Oele**, welche unter dem Collectivnamen **Camphène** begriffen werden (vergl. § 127).

Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, welche als Entmischungsproducte organischer Körper auftreten, sind noch viel zahlreicher als die natürlich vorkommenden, zeigen auch in Betreff des Aggregatzustandes und der procentischen Zusammensetzung eine weit grössere Mannigfaltigkeit, obwohl auch in letzterer Beziehung zahlreiche Beispiele von Isomerie und insbesondere von Polymerie sich vorfinden. Letzteres ist namentlich bei den **Alkoholénen** der Fall, d. h. bei den Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, welche aus den Alkoholen entstehen, wenn diesen aller Sauerstoff in Verbindung mit so viel Wasserstoff, als zur Wasserbildung erforderlich ist, entzogen wird (vergl. § 143).

Durch trockene Destillation erzeugte Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

Eine reiche Quelle von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen bietet besonders die trockene Destillation organischer Körper dar, wie z. B. der Stein- und Braunkohlen, des Holzes, der Harze. Es treten dabei namentlich die beiden gasförmigen Kohlenwasserstoffe auf, welche gewöhnlich als **leichtes** (CH^2) und **schweres Kohlenwasserstoffgas** (C^2H^2) unterschieden werden und die wesentlichen Gemengtheile des Leuchtgases bilden. Auch sind in den dabei auftretenden theerartigen Destillationsproducten zahlreiche isolirbare flüssige (Eupion, Benzin) und starre (Naphthalin, Paraffin) Kohlenwasserstoffe enthalten, welche ihrerseits wieder unter der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien zur Entstehung mannigfaltiger merkwürdiger neuer Körper Veranlassung geben.

Endlich gehören auch zu den Kohlenwasserstoff-Verbindungen viele organische Radicale, von denen bis dahin jedoch nur die wenigsten in isolirter Form dargestellt worden sind, wie z. B. die Aetherradicale Methyl = C^2H^3, Aethyl = C^4H^5, Amyl = $C^{10}H^{11}$ u. s. w. (vergl. § 155).

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

§ 105. Noch weit mannigfaltiger und zahlreicher als die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen sind diejenigen, welche ausserdem noch Sauerstoff enthalten. Es gehören zu diesen letzteren bei weitem die meisten der organischen Producte, so namentlich die Körper, welche man unter dem Collectivnamen Kohlenhydrate begreift, ferner die Pectinkörper, die Fette, Harze und Wachse, viele ätherische Oele und pflanzliche Bitterstoffe, die Alkohole, die Aethere und die vegetabilischen Säuren.

1. Die Gruppe der Kohlenhydrate.

Was man unter Kohlenhydrate versteht. Fast ausschliesslich in den Pflanzen ist eine Gattung von Körpern häufig verbreitet, welche zunächst durch eine gemeinsame Eigenthümlichkeit der Zusammensetzung charakterisirt sind. Sie enthalten nämlich als Bestandtheile ausschliesslich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar beide letztere genau in demselben Verhältnisse, wie im Wasser, daher der Name Kohlenstoffhydrate oder Kohlenhydrate, mit welchen Namen jedoch keinerlei Andeutung in Betreff der chemischen Zusammensetzungsweise gegeben werden soll. Es gehören zu dieser Gruppe von organischen Körpern die Zucker-, Gummi- und Stärkemehlarten, und ausserdem die vegetabilische Faser- oder Zellensubstanz.

a) Die Zuckerarten.

Zucker im Allgemeinen Die Zuckerarten besitzen folgende gemeinsame chemische Eigenthümlichkeiten: Sie sind ohne organische Structur, mehrentheils krystallisirbar, nicht flüchtig, farb- und geruchlos, schmecken süss, lösen sich in Wasser und wässerigem Weingeist, vermitteln die Auflösung von Kupferoxydhydrat in alkalischen Flüssigkeiten, bewirken jedoch in solcher alkalischen Lösung mehr oder weniger schnell die Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul (Trommer'sche Probe). — Sie werden durch Salpetersäure zunächst in HO, $C^6H^4O^7$ Zuckersäure bei den vegetabilischen Zuckerarten, Schleimsäure beim Milchzucker, darauf in Kleesäure verwandelt. Mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure längere Zeit erwärmt, werden sie allmälig vollständig zersetzt und unter Austritt von Wasserelementen in verschiedene

Allgemeines chemisches Verhalten der Zuckerarten.

kohlenstoffreichere Körper von brauner Farbe (sogenannte Huminkörper) umgewandelt. Aehnlich wirken Alkalien. — Sie zerfallen, in Wasser gelöst und mit Hefe in Berührung gesetzt, allmälig, nach vorgängiger Verwandlung in diejenige Zuckerart, welche Schleimzucker genannt wird und deren Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ entspricht, in Kohlensäure und Weingeist, nämlich $C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2$. Diesen letztern Vorgang nennt man weinige Gährung; es ist das wesentlichste Merkmal der Zuckerarten, und es beruht darauf die Branntwein-, Wein- und Bierbereitung. — In Wasser gelöst, mit faulendem Käse und kohlensaurem Alkali (Kreide) bei einer Temperatur zwischen 30 und 35° C. in Berührung gelassen, gehen die Zuckerarten ebenfalls zunächst in Schleimzucker, dann in Milchsäure (nämlich: $C^{12}H^{12}O^{12} = 2HO + C^{12}H^{10}O^{10}$) und endlich in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas über, nämlich: $2HO + C^{12}H^{10}O^{10} = HO, C^8H^7O^3 + 4CO^2 + 4H$. Allmälig bis 200° erhitzt, schmilzt der Zucker und verwandelt sich unter Austritt von Wasserelementen in eine dunkelbraune, fast schwarze, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe leicht lösliche Masse, welche nicht mehr süss schmeckt, auch der weinigen Gährung nicht mehr fähig ist und Caramel (gebrannter Zucker) genannt wird. Bei weiterer Erhitzung tritt vollständige Verkohlung ein unter Entwickelung saurer und gasiger Producte.

Verschiedene Arten von Zucker.

Man unterscheidet fünf verschiedene Arten von gährungsfähigem Zucker, deren besondere Namen gewöhnlich von dem Material hergenommen sind, worin sie sich in reichlichster Menge vorfinden, nämlich: Fruchtzucker, Traubenzucker (Krümelzucker), Rohrzucker, Syrup- oder Schleimzucker und Milchzucker, welche unter einander zunächst durch den Mangel oder die Verschiedenheit der Krystallform, durch das Verhalten zum polarisirten Lichte (Rohrzucker, Krümelzucker und Milchzucker lenken die Polarisationsebene nach Rechts, Frucht- und Schleimzucker nach Links ab), durch eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien, durch ein verschiedenes Verhalten gegen Kupferoxydhydrat, endlich in Betreff der Zusammensetzung durch ein Mehr oder Weniger von Wasserelementen auf dieselbe Kohlenstoffmenge sich unterscheiden.

Fruchtzucker.

Der Fruchtzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) findet sich in den süssen Früchten vor, welche gleichzeitig freie Säure (Fruchtsäuren § 163) enthalten, so in den Weinbeeren, Johannisbeeren, Kirschen, Pflaumen, und kann nach Neutralisation der Säure durch Kreide, Klären und langsames Verdunstenlassen daraus gewonnen werden. Dieser Zucker ist unkrystallisirbar, in Wasser leicht löslich, schmeckt sehr süss. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, geht in Berührung mit Hefe unmittelbar in die weinige Gährung über, bewirkt sehr rasch die Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul.

Traubenzucker.

Traubenzucker ($2HO, C^{12}H^{12}O^{12}$). Wird die syrupsdicke Lösung des Fruchtzuckers längere Zeit sich selbst überlassen, so wird der darin enthaltene amorphe Zucker unter Aneignung von 2HO allmälig krystallinisch und gesteht endlich ganz zu einer körnig-krystallinischen Masse, deren Lösung nun den polarisirten Lichtstrahl nach rechts dreht. Man hat diesen Zucker Traubenzucker genannt, weil man ihn ehemals als in dem frischen Traubensafte präexistirend betrachtete. Er findet sich in den getrockneten süssen Früchten vor, im Honig, in der Leber der Menschen und der warmblütigen Thiere, tritt abnormer Weise auch als Secretionsproduct des menschlichen Organismus im Harn (Harnzucker) auf in der Krankheit, welche davon den Namen zuckerige Harnruhr (*Diabetes mellitus*) erhalten hat, lässt sich künstlich aus anderen Kohlenstoffhydraten, welche kein Zucker sind, z. B. Stärkemehl, darstellen, daher der Name Stärkezucker. Er bildet keine grossen Krystalle, sondern meistens undeutlich krystallinische krümelige Massen, daher der auch übliche allgemeine Name Krümelzucker. Die Krystalle verlieren bei 100° 2 Aequiv. Wasser und werden zu $C^{12}H^{12}O^{12}$, ohne jedoch mit der vorhergehenden Zuckerart identisch zu werden, denn die Lösung hat zwar die Fähigkeit, unmittelbar zu krystallisiren, verloren, lenkt aber nach wie vor den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Der krystallisirte Traubenzucker erfordert $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser und gegen 6 Th. wässerigen Weingeist (80 %) zur Lösung, schmeckt weit weniger süss als Rohrzucker, reducirt aber in viel kürzerer Zeit das Kupferoxyd zu Oxydul. Man benutzt daher auch diese letztere Reaction sowohl zur Unterscheidung desselben vom Rohrzucker, als auch zur Erkennung seiner Gegenwart in einer Flüssigkeit (z. B. Harn) und zu dessen quantitativer Bestimmung. Dies letztere beruht darauf, dass erfahrungsgemäss 1 Aequiv. Traubenzucker (= 198 Gewichtstheilen) 10 Aequiv. Kupfervitriol (= 1247 Gewichtsth.), folglich 1 Gewichtsth. Traubenzucker das in 6,3 (denn $\frac{1247}{198} = 6,3$) Kupfervitriol enthaltene Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Auch Wismuthoxyd wird durch eine alkalische Lösung von Traubenzucker reducirt, wie zuerst R. Böttger nachgewiesen, welcher auch darauf ein anderweitiges Verfahren zur Erkennung dieser Zuckerart gründete. Zu diesem Zwecke wird die fragliche Flüssigkeit mit einem gleichen Volum einer Lösung von kohlensaurem Natron in drei Theilen Wasser gemischt, ein wenig basisch-salpetersaures Wismuthoxyd zugefügt und das Ganze gekocht — bei Anwesenheit von Traubenzucker wird das Gemisch braun und das Wismuthweiss grauschwarz. — Mit starker Kalilauge in Uebermaass versetzt und bis zum Sieden erhitzt, färbt sich die Lösung des Traubenzuckers sehr schnell gelb, endlich braunroth, und Salpetersäure entwickelt dann daraus den eigenthümlichen Geruch nach gebranntem Zucker.

Harnzucker, Stärkezucker und Krümelzucker sind identisch.

Zuckerprobe.

Ueberhaupt rufen Alkalien ganz besonders schnell die Zersetzung des Traubenzuckers hervor, weit weniger Säuren. Kochsalz geht mit Traubenzucker eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen (NaCl $2C^{12}H^{12}O^{12}$ 2HO) ein, welche durch ihre regelmässige Krystallform (grosse sechsseitige Pyramiden) ausgezeichnet ist.

Rohrzucker, = HO, $C^{12}H^{10}O^{10}$ oder 2HO, $C^{12}H^{9}O^{9}$, ist die als Versüssungsmittel werthvollste Zuckerart und findet sich in allen süssen Pflanzensäften vor, die nicht gleichzeitig sauer sind, in grösster Menge (gegen 21 % vom Safte) im Zuckerrohr, daher auch der Name, und in der Runkelrübe (10—12 % vom Safte). Er bildet grosse Krystalle, nämlich geschobene vierseitige oder unregelmässige sechsseitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen, gewöhnlich traubenförmig conglomerirt (Candiszucker), welche, bis 100° erhitzt, nichts an Gewicht verlieren, daher kein Krystallwasser enthalten. Wird aber eine Lösung von Rohrzucker mit aufgelöstem essigsaurem Bleioxyd und dann mit Aetzammoniak versetzt, so entsteht ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Austrocknen im luftleeren Raume der Formel 2PbO, $C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht, durch vorsichtiges Erwärmen bis + 160° aber in 2PbO, $C^{12}H^{9}O^{9}$ und HO verwandelt wird. Aus beiden Verbindungen kann, nachdem sie in Wasser suspendirt worden, mittelst Schwefelwasserstoffs der Zucker mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder abgeschieden werden. Rohrzucker.

Der Rohrzucker ist im Wasser sehr löslich, auch löslicher im Weingeist als Traubenzucker, die wässerige Lösung schmeckt sehr süss, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab, und zwar viel stärker als die des krystallisirten Traubenzuckers, reducirt erst nach längerem Erhitzen das Kupferoxydhydrat zu Oxydul, wird durch Alkalien nur langsam (Prüfung des Farinzuckers auf Traubenzucker), durch Säuren schnell verändert, und zwar zunächst in einen dem Fruchtzucker ähnlichen unkrystallisirbaren Zucker, welcher wie dieser, aber erst nach sehr langer Zeit, in Krümelzucker übergeht. Hierbei nimmt auch das Drehungsvermögen nach Rechts allmälig ab, wird 0 und springt endlich nach Links über. Ein durch lange Zeit unter gewöhnlichem Luftdrucke unterhaltenes Sieden ruft eine ähnliche Veränderung hervor, wie sich am besten mittelst des Polarisationsinstrumentes beobachten lässt, daher der Nutzen der sogenannten Vacuumpfannen in den Zuckerfabriken, indem in diesen die Zuckerlösung sich bei weit niederern Temperaturen verkochen lässt, wobei weit weniger unkrystallisirbarer Zucker entsteht. Dieser unkrystallisirbare Zucker wird Schleimzucker genannt und ist vielleicht mit dem Fruchtzucker identisch; er macht die Hauptmasse des sogenannten braunen Syrups aus. In Berührung mit Hefe geht die Rohrzuckerlösung zunächst unter Aneignung von Wasser ebenfalls in diesen selben Schleimzucker, dann in die weinige Gährung über. Mit den Chlorüren der Alkalimetalle bildet der Rohrzucker

Prüfung des Rohrzuckers auf Traubenzucker.

Schleimzucker.

krystallisirbare Verbindungen, welche aber sehr zerfliesslich sind, was bei den ähnlichen Verbindungen des Traubenzuckers nicht der Fall ist, und deren Entstehen, wenn die Pflanzensäfte reich sind an alkalischen Chlorüren, bei der Zuckergewinnung einen grossen Verlust an Zucker nach sich zieht. Sie bleiben in den Melassen zurück. Mit vielen anorganischen Basen geht der Rohrzucker Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, so mit Kalk und Baryt. Hierauf und auf den grösseren Widerstand, welchen der Rohrzucker dem zersetzenden Einfluss der alkalischen Basen entgegensetzt, und auf die Unlöslichkeit der Kalk- und Barytverbindungen gründet sich eine in neuerer Zeit in Vorschlag gebrachte Abscheidungsweise des Rohrzuckers aus Runkelrübensaft.

Milchzucker. Der Milchzucker, HO, $C^{12}H^{11}O^{11}$, durch seine Abstammung von den vorhergehenden Zuckerarten wesentlich verschieden, findet sich nur in der Milch der Säugethiere vor und wird aus den Molken, der nach Abscheidung des Käses und der Butter zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit, durch Abdampfen krystallisirt erhalten. Er löst sich in 6 kaltem und 2 siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung schmeckt nur schwach süss, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab, reducirt das Kupferoxydhydrat bei Gegenwart eines Alkali schnell zu Oxydul, doch sind hierbei die quantitativen Verhältnisse von denen beim Traubenzucker abweichend, denn während 1 Aeq. Traubenzucker 10 Aeq. Kupferoxyd reducirt (vergl. S. 176), werden durch 1 Aeq. Milchzucker davon nur 7 Aeq. reducirt (Städler und Krause im Pharmac. Centralblatte 1855, S. 936). Durch verdünnte Säuren wird der Milchzucker leicht in Traubenzucker verwandelt, mit Hefe in Berührung geht die Lösung langsam in Trauben- oder vielleicht Schleimzucker und dann in weinige Gährung über. Diese letztere tritt unter günstigen Verhältnissen auch in der Milch selbst ein, und es gründet sich hierauf die Bereitung eines weinigen Getränkes (Kumiss) aus Stutenmilch u. a. bei den Baskiren. Durch Salpetersäure wird der Milchzucker zunächst in Schleimsäure (HO, $C^6H^4O^7$), die, wie schon erwähnt (S. 174), mit der Zuckersäure isomerisch, von dieser aber durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser besonders unterschieden ist, und darauf in Kleesäure verwandelt. Mit Kochsalz geht der Milchzucker keine Verbindung ein.

Schleimsäure.

Gepaarte zuckerhaltige Verbindungen.

§ 107. Ausser in den im Vorhergehenden beschriebenen selbstständigen Formen kommt in manchen Pflanzen Zucker auch im Zustande eigenthümlicher Verbindung vor, nämlich als Bestandtheil gewisser organischer Zusammensetzungen, in denen derselbe die Stelle eines Paarlings einnimmt. Man hat diese Zusammensetzungen, welche, was merkwürdig ist, mehrentheils bitter schmekken, Glycoside genannt. Mehrere dieser Glycoside sind, als

in arzneilichen Gewächsen vorkommend, von pharmaceutischem Interesse, so besonders das Amygdalin, Salicin, Populin, Phlorhidzin, Arbutin und Aesculin. — Das Amygdalin ist wegen seiner Beziehung zur Blausäure im Zusammenhang mit letzterer § 245 abgehandelt.

Das Salicin ist in allen bitter schmeckenden Weidenrinden (daher der Name), in der Pappelrinde und nach Wöhler auch im Bibergeil enthalten, wird aber vorzugsweise aus den ersteren gewonnen. Zu diesem Behufe wird die gröblich zerstossene Rinde (besonders von *Salix Helix*) in einer irdenen Zuckerhutform durch Verdrängung mit destillirtem Wasser ausgezogen, der Auszug wird concentrirt, dann mit Bleioxydhydrat bis zur Entfärbung digerirt, darauf filtrirt. Das Filtrat wird behufs der Entfernung des zurückgebliebenen Bleioxyds zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit einer Lösung von Schwefelbaryum ausgefällt, vom Schwefelblei getrennt und endlich zur Krystallisation verdunstet. Salicin.

Es bildet kleine, weisse, spiessige, perlmutterglänzende Krystalle, ist geruchlos, von sehr bitterem weidenrindeähnlichen Geschmacke, schmilzt bei 120°, wird dann gelb und verkohlt. Es löst sich in 14 Th. kaltem, viel mehr in heissem Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Die wässerige Lösung ist neutral, lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach Links, wird durch kein Reagens getrübt; concentrirte Schwefelsäure schnell zugefügt, bringt darin eine carmoisinrothe Färbung hervor. Diese letztere Reaction ist so ausgezeichnet, dass sie noch mit einer Salicinlösung stattfindet, welche $^1/_{600}$ Salicin enthält, daher auch als ein Mittel benutzt werden kann, um ohne weitläuftige Versuche zu bestimmen, ob eine Weiden- oder Pappelrinde salicinhaltig ist oder nicht. Man kocht zu diesem Behufe $^1/_2$ Loth der frischen Rinde mit Wasser aus, fällt das Decoct mit Bleiessig, dann mit Schwefelwasserstoff oder kohlensaurem Ammoniak, filtrirt jedesmal und prüft das letzte Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure. Concentrirte Salpetersäure mit Salicin erwärmt (1 Th. Salicin und 9 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew.) verwandelt es in Nitropikrinsäure und Kleesäure. Chlor in eine Salicinlösung geleitet, ruft die successive Bildung von drei verschiedenen Producten hervor, in welchen 1, 2 oder 3 Aequivalente Wasserstoff durch entsprechende Mengen Chlor ersetzt sind.

Das bei + 100° getrocknete Salicin enthält in 100 Th. 55,49 Kohlenstoff, 6,38 Wasserstoff und 38,13 Sauerstoff, was der empirischen Formel $C^{26}H^{18}O^{14}$ entspricht. Es muss aber zunächst als eine gepaarte Verbindung von Zucker und Saligenin ($C^{12}H^{10}O^{10}$, $C^{14}H^8O^4$) betrachtet werden, insofern es unter dem Einflusse gewisser Fermente (Synaptas) und chemischer Agentien (verdünnte Mineralsäuren) in diese beiden Körper oder deren Umwandlungsproducte zerfällt, welche letztere, je nach der Art des einwirken- Saligenin.

den Agens entweder isolirt oder mit einander gepaart (so im Helicin und Helicoïdin) auftreten.

Saligenin. Das Saligenin wird isolirt gewonnen, indem man 50 Theile fein zerriebenes Salicin in 200 Th. Wasser vertheilt, 3 Th. Synaptas oder Emulsin zufügt, das Ganze 12 Stunden lang einer Temperatur von 40° aussetzt, darauf bis zum Sieden erhitzt und siedend-heiss filtrirt. Während des Erkaltens scheidet sich das Saligenin in kleinen rhombischen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es ist in Aether und Weingeist leicht löslich, in 15 kaltem, fast in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser löslich. Die Lösung färbt Eisenoxydsalze blau. Durch Erhitzen bis 140°, ebenso durch Einwirkung von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es unter Ausscheidung von 2HO in in Wasser unlösliches Saliretin $= C^{14}H^{6}O^{2}$ (Sa-
Saliretin. licin giebt unter gleichen Einflüssen nebenbei Zucker), durch begrenzte Mengen von oxydirenden Agentien (Braunstein und Schwefelsäure) in Spiräasäure (Spiräaöl, spiroylige Säure, salicylige Säure) $= HO, C^{14}H^{5}O^{3}$, welche mit Benzoësäure isomer ist, umgewandelt (Salicin giebt nebenbei Ameisensäure wegen des Zuckergehaltes). Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Nitropikrinsäure (Salicin giebt nebenbei Oxalsäure). — Das Helicin ist eine gepaarte neutrale Verbindung aus Zucker und Spiräasäure, und entsteht durch Einwirkung von mässig verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,165) auf Salicin. — Das
Helicin und Helicoïdin. Helicoïdin ist eine gepaarte Verbindung aus Zucker, Saligenin und Spiräasäure und wird durch Einwirkung von stark verdünnter Salpetersäure auf Salicin erzeugt. Beide erleiden unter dem Einflusse von Synaptas Spaltungen, welche denen des Salicins entsprechen. Chlor und Brom veranlassen die Bildung von chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten der Spiräasäure, welche die Stelle der letzteren in der complexen gepaarten Verbindung beibehalten.

Populin. Das Populin ist nebt Salicin in der Rinde und den Blättern der Pappel (*Populus tremula*) enthalten. Nachdem man den wässerigen Auszug der Rinde mit Bleiessig gefällt hat, entfernt man das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelsäure, verdunstet, filtrirt durch Thierkohle, lässt das Salicin auskrystallisiren und neutralisirt dann die saure Mutterlauge durch kohlensaures Kali. Das Populin fällt nun nieder und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Es krystallisirt in seidenglänzenden feinen Nadeln, schmeckt bittersüsslich, löst sich in 2000 Theilen kaltem, viel reichlicher in siedendem Wasser und Weingeist und in verdünnten Mineralsäuren, woraus es durch Alkali gefällt wird. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin, durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren liefert es Zucker, Saliretin und Traubenzucker, es ist demnach eine gepaarte Verbindung aus Benzoësäure und Salicin $= C^{14}H^{5}O^{3}, C^{26}H^{18}O^{14}$.

Das Phlorhidzin wird mittelst schwachen Weingeistes aus der Wurzelrinde (daher der Name) des Apfelbaums und anderer Species derselben Familie ausgezogen. Es ist krystallinisch, in Weingeist, Aether und kochendem Wasser sehr löslich, bedarf aber von kaltem Wasser gegen 1000 Theile zur Lösung. Die concentrirte Auflösung oder auch die trockenen Krystalle werden durch aufgelösten unterchlorigsauren Kalk (Chlorkalk) intensiv orange, durch Eisenoxydlösung braunroth, beim Erwärmen damit violett gefärbt. Die empirische Formel für das krystallisirte ist $4HO, C^{42}H^{24}O^{20}$. Durch mehrtägige Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Zucker und Phloretin ($C^{30}H^{14}O^{10}$), ein süssschmeckender, in Wasser sehr wenig löslicher, krystallisirbarer, farbloser Stoff. Mit Wasser befeuchtet und der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak ausgesetzt, absorbirt das Phlorhidzin Sauerstoff und Ammoniak und verwandelt sich in Phlorhidzeïn (nämlich $C^{42}H^{24}O^{20} + 2NH^3 + 6O = C^{42}H^{30}N^2O^{26}$), welches im Wasser für sich allein mit rother, in ammoniakalischem Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Die Lösung wird unter dem Einfluss desoxydirender Körper wieder entfärbt, nimmt aber an der Luft die blaue Farbe wieder an. Phlorhidzin.

Arbutin. Wird die wässerige Abkochung der Blätter der Bärentraube (*Arctostaphylos Uva Ursi*) mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoffgas vom überschüssigen Bleioxyd befreit und dann zur Syrupsdicke verdunstet, so scheidet sich das Arbutin in sternförmig gruppirten Prismen aus. Es ist farblos, von bitterem Geschmack, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $2HO, C^{32}H^{22}O^{19}$. In Wasser gelöst und mit Emulsin in Berührung gestellt, zerfällt es in Traubenzucker und Arctuvin ($C^{32}H^{24}O^{21} = C^{12}H^{14}O^{14} + C^{20}H^{10}O^{7}$). Dieses bildet grosse, farblose, vierseitige Prismen, schmeckt süsslich-bitter, schmilzt beim Erwärmen und sublimirt theilweise unzersetzt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, wird aber bald grün und farblos. Mit Wasser befeuchtet der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetzt, verwandelt es sich in eine schwarze Masse (Arctuvein). Arbutin. Arctuvin.

Das Aesculin ist in der Rinde verschiedener Vegetabilien, so der Rosskastanie, der Esche, der Quassia, enthalten. Behufs der Gewinnung wird besonders die Rinde von *Aesculus Hippocastanum* benutzt, daher auch der Name. Die Abkochung wird mit Bleizuckerlösung gefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, dann nach Abscheidung des Schwefelbleies zur Krystallisation verdunstet. Es ist ein weisses, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver, von schwach bitterem Geschmack, in 600 Theilen kaltem, sehr leicht in sie- Aesculin.

dendem Wasser, in 24 Th. siedendem stärksten Weingeist, nicht in Aether löslich.

Ein Theil macht 1½ Millionen Theile Wasser schillernd, daher auch der frühere Name **Polychrom**; Säuren heben die Erscheinung auf, Alkalien rufen sie wieder hervor. Die Zusammensetzung des Aesculins entspricht der empirischen Formel $C^{42}H^{24}O^{26}$, aus seinem Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren geht aber mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass es Zucker als Paarling enthält, denn es zerfällt mit diesem in der Wärme digerirt in Zucker und einen anderweitigen krystallisirbaren Stoff, welcher **Aesculetin** genannt worden ist, und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen 2HO, $C^{18}H^{4}O^{6}$ entspricht.

Uneigentliche Zuckerarten.

Noch giebt es mehrere uneigentliche Zuckerarten, d. h. Körper, welche nur bezüglich ihres süssen Geschmackes mit dem Namen Zucker bezeichnet werden, in ihren übrigen Eigenschaften aber wesentlich davon abweichen. Von den dahin gehörenden Substanzen sind einige wegen ihres Vorkommens in arzneilichen vegetabilischen Stoffen von pharmaceutischem Interesse, so der **Mannazucker**, der **Wurzelzucker** und der **Eichelzucker**.

Mannit.

Der **Mannazucker** oder **Mannit**, $C^{6}H^{7}O^{6}$ oder 2HO, $C^{6}H^{5}O^{4}$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, findet sich aber hauptsächlich in dem Safte von *Ornus europaea* und *rotundifolia*, welcher freiwillig aus dem Stamme ausfliesst und im eingetrockneten Zustande die officinelle Manna ausmacht, welche ungefähr ⅚ Mannit enthält. Das Uebrige ist Rohrzucker und eine eigenthümliche extractartige Materie, welche der eigentliche abführende Bestandtheil der Manna ist. Der Mannazucker findet sich ferner noch in dem ausgeschwitzten Safte mancher Kirsch- und Aepfelbäume, in dem Splinte verschiedener Pinusarten, besonders *Pinus Larix*, in vielen Schwämmen (*Cantharellus esculentus*, *Clavellaria coralloïdes*), in verschiedenen Seegräsern (*Laminaria saccharina*, *Halydris siliquosa*, *Alaria esculenta*, *Fucus*), und erzeugt sich endlich aus dem gewöhnlichen Zucker bei der sogenannten schleimigen Gährung, und findet sich daher zuweilen im gegohrenen Safte der Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln und des Spargels. — Am leichtesten und reinsten erhält man ihn aus der *Manna canellata*, wenn man diese mit kochendem starkem Weingeist auszieht. Beim Erkalten der filtrirten Auflösung sondert er sich, da er in kaltem Weingeist nur sehr wenig löslich ist, in nadelförmigen Krystallen aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren reinigt. Er ist in 5 Theilen kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser löslich, die Lösung geht mit Hefe nicht in weinige Gährung über, ist ohne Einfluss auf das polarisirte

Licht, vermittelt zwar die Lösung des Kupferoxydhydrats in Kalilauge, reducirt es aber nicht zu Oxydul. Durch concentrirteste Salpetersäure wird das Mannit in eine explodirende Nitroverbindung (Nitromannit) verwandelt.

Der Wurzelzucker oder Glycyrrhizin = $C^{16}H^{12}O^{6}$, ist in vielen Wurzeln, besonders aber in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) und dem daraus bereiteten Lakritzensaft enthalten. Er wird erhalten, wenn man eine Abkochung der Wurzel mit Schwefelsäure fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Weingeist auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, filtrirt und abdampft, oder wenn der wässerige Auszug mit Bleiessig gefällt, der wohlausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und der Abdampfrückstand wiederholt in Weingeist gelöst wird. Es ist ein hellgelbes glänzendes Pulver von ekelhaft süssem Geschmack, schmilzt bei + 200°, verbrennt in der Lichtflamme wie Harzpulver, verbindet sich mit Säuren zu unlöslichen, mit Alkalien zu löslichen Zusammensetzungen, ist nicht gährungsfähig. Glycyrrhizin.

Der Eichelzucker oder Quercit, $C^{12}H^{12}O^{10}$, findet sich, wie der Name andeutet, in den Früchten der Eiche. Behufs seiner Gewinnung wird die wässerige Abkochung zur Beseitigung der Gerbsäure mit Kalk behandelt, die abfiltrirte Flüssigkeit dann, um den gährungsfähigen Zucker zu entfernen, mit Hefe versetzt, ausgähren gelassen, endlich abermals filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Der Eichelzucker krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 235° und sublimirt zum Theil unzersetzt. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert er Kleesäure, löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung, in erwärmter Kalilauge ohne Bräunung, reducirt auch nicht das Kupferoxydhydrat zu Oxydul und ist der weinigen Gährung nicht unterworfen. Quercit.

Zu den uneigentlichen Zuckerarten gehört ebenfalls der sogenannte Oelzucker oder das Glycerin, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung genommen worden. Es ist ein Product der Verseifung, daher im Zusammenhang mit dieser abgehandelt (vgl. § 122).

b) Gummi.

§ 108. Die Gummiarten kommen ausschliesslich in Pflanzen vor, in deren Safte sie sich aufgelöst finden, und zwar in manchen in so grosser Menge, dass eine concentrirte Lösung davon aus gesprungenen oder verletzten Stellen der Rinde ausfliesst und an der Luft zu tropfenförmigen amorphen Massen eintrocknet, in welcher Form sie nun ohne weitere Vorbereitung in den Handel kommen und theils von der Gegend, theils von der Pflanze, woher sie abstammen, benannt werden. So liefern verschiedene Arten der Gattung *Acacia* das arabische und Senegalgummi, Gummi.

der Gattung *Cerasus* das Kirschgummi, der Gattung *Prunus* das Pflaumengummi, der Gattung *Astragalus* das Traganthgummi, deren specielle Verschiedenheiten wesentlich durch fremde, theils anorganische (besonders phosphorsaure Erdsalze), theils organische Einmengungen (besonders Stärkemehl), von denen sie entweder gar nicht oder nur höchst unvollkommen getrennt werden können, bedingt werden. Von ähnlicher Art sind auch die sogenannten Pflanzenschleime, welche in vielen Pflanzen den Hauptbestandtheil gewisser Theile derselben ausmachen, so der Samen von *Plantago Psyllium*, Flohsamen, *Pyrus Cydonia*, Quittenkörner, *Linum usitatissimum*, Leinsamen, der Wurzel von *Althaea offic.* und der Orchisarten, welche den Salep liefern u. s. w.

Pflanzenschleim.

Die wenigsten fremden Einmengungen enthält das sogenannte arabische Gummi, und es ist daher dieses am geeignetsten zur Darstellung von möglichst chemisch-reinem Gummi, was durch Auflösen in Wasser, Versetzen der filtrirten Lösung mit etwas Salzsäure und Fällen mit Weingeist geschieht. Das reine Gummi hat, bei 130° getrocknet, die Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}$, ist eine geruch-, geschmack- und farblose amorphe durchscheinende Masse von glasigem Bruche, in Wasser sehr löslich zu einer zähen, klebenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt, durch Iodlösung keine Färbung erfährt, durch Weingeist in dicken, weissen Flocken gefällt wird, die Auflösung des Kupferoxydhydrats in alkalischen Flüssigkeiten und dessen Reduction zu Oxydul nicht vermittelt, und, mit Hefe versetzt, nicht in weinige Gährung übergeht. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Gummi allmälig in Schleimzucker, durch Salpetersäure zunächst in Schleimsäure (S. 174), welche daher den Namen hat, dann in Kleesäure verwandelt. — Wesentlich verschieden vom natürlichen Gummi ist das Stärkegummi, wovon im folgenden Abschnitt die Rede ist.

c) Stärkemehl.

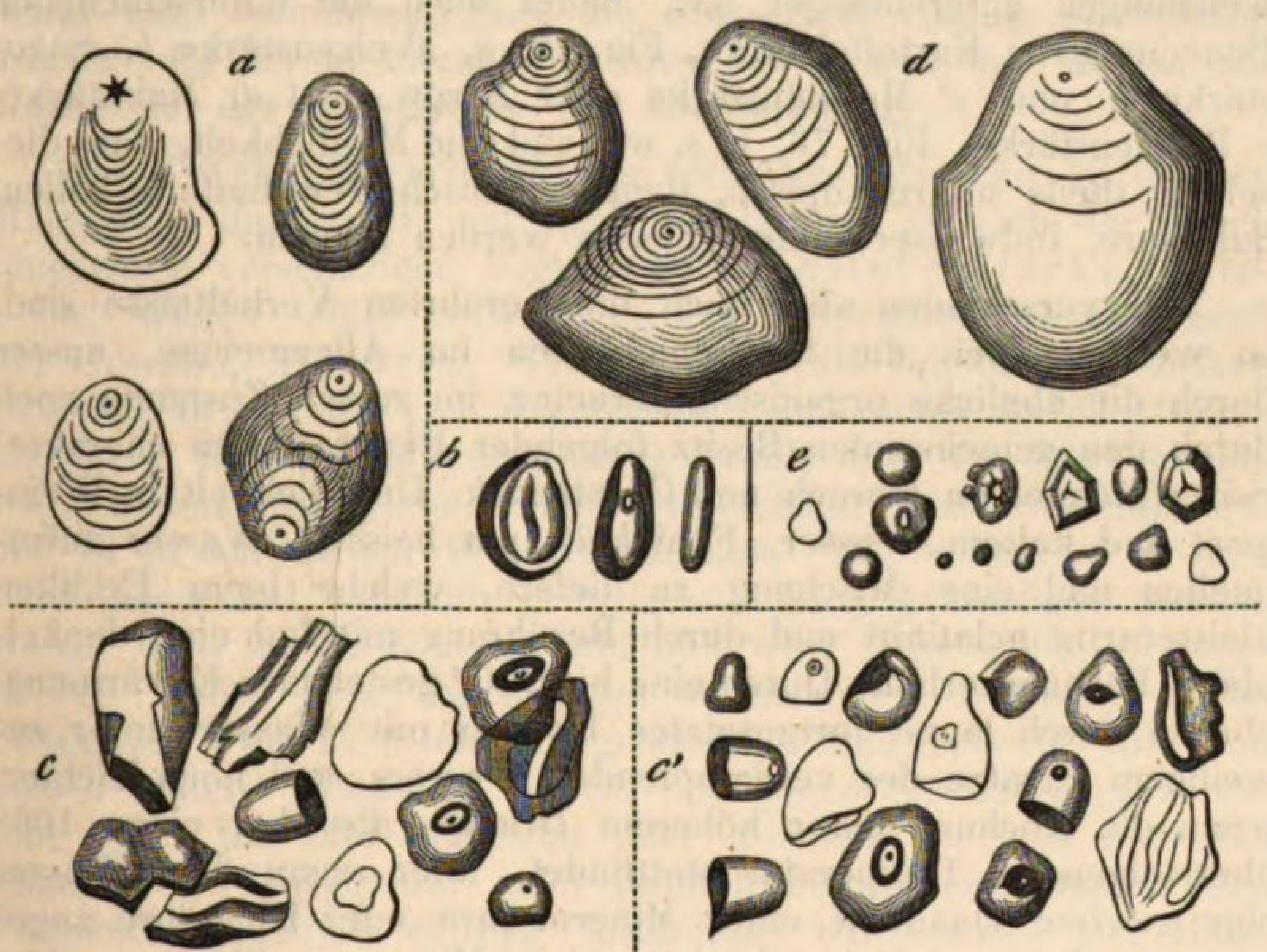
Stärkemehl.

§ 109. Stärkemehl = $C^{12}H^{10}O^{10}$. Wenn man Kartoffeln auf einem Reibeisen zerreibt, den aus zerrissenen Zellen bestehenden Brei auf ein Sieb wirft und mit Wasser wäscht, so fliesst dieses anfänglich milchtrübe, dann heller und endlich ganz hell ab. — Macht man Weizenmehl zu einem steifen Teige an, bindet denselben in ein grobes Tuch und knetet ihn unter einem Wasserstrahl, so beobachtet man dieselbe Erscheinung, nur dauert es viel länger, bis man den Teig soweit ausgewaschen hat, dass das Wasser zuletzt klar abfliesst. Aehnlich verhält es sich mit Erbsen, Bohnen, Linsen, unreifen Aepfeln, vielen Wurzeln, dem Mark der Palmen u. s. w. Lässt man die trübe Flüssigkeit ruhig stehen, so bildet sich bald auf dem Boden der Gefässe ein weisser

Absatz, der nach längerem Stehen sich so fest zusammensetzt, dass die überstehende mehr oder minder klare Flüssigkeit ohne Mühe abgegossen werden kann. Der so erhaltene Bodensatz besteht nun im Wesentlichen aus dem, was man gewöhnlich Stärkemehl, Satzmehl, Amylum (von *α priv* und *μύλον*, Mühle, also ohne Mühle gewonnenes Mehl) nennt, welches zwar in den genannten Pflanzentheilen in ganz besonderer Menge sich vorfindet, ausserdem aber auch zu irgend einer Vegetationszeit keinem andern Theile irgend einer Pflanze fehlt.

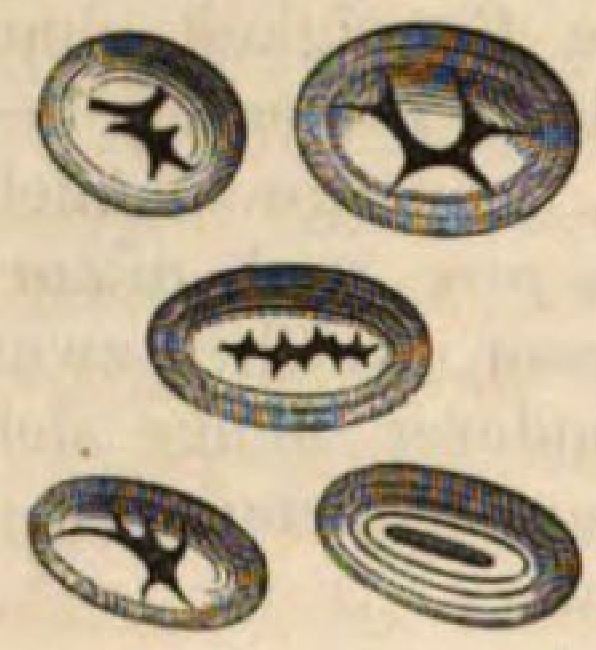
Das Stärkemehl erscheint meistens in Gestalt mikroskopischer rundlicher oder ovaler Körner von sehr verschiedener Form und Grösse (vergl. Fig. 75), je nach der Pflanze, in welcher **Stärkemehl verschiedenen Ursprungs.**

Fig. 75.



es vorkommt, zwischen $^1/_{600}$ und $^1/_{60}$ Linie (Kartoffelstärke) wechselnd. Diese Körper sind nicht gleichartig durch die ganze Masse, sondern sie werden durch schalenartig übereinander liegende Schichten gebildet, welche von Innen nach Aussen an Dichte und Festigkeit zunehmen. Im Innern, aber keineswegs immer im Centrum dieser Körner, und nur dem bewaffneten Auge sichtbar, zeigt sich ein dunkler Punkt, um welchen jene Schichtung geordnet ist; derselbe wird durch eine kleine Höhle gebildet, welche bei dem unausgetrockneten Korn mit Flüssigkeit, bei dem völlig ausgetrockneten mit Luft gefüllt ist. Bei manchen Stärkemehlarten, besonders den der Hülsenfrüchte, ziehen sich beim Austrocknen die innern sehr wasserreichen Schichten stark zusammen, zerreissen und die innere nun mit Luft erfüllte Höhle

Fig. 76.



erscheint dann unregelmässig sternförmig (Fig. 76). Je nach ihrer Abstammung bieten die einzelnen Stärkemehlarten, wie schon erwähnt, in Bezug auf absolute Grösse und Form der einzelnen Körner, ferner rücksichtlich der verschiedenen Dicke und Cohärenz der einzelnen Schichten, des dadurch bedingten grösseren oder geringeren Widerstandes, welchen sie der auflösenden Wirkung gewisser Agentien, besonders alkalischer Flüssigkeiten, entgegensetzen, und endlich bezüglich der Quantität und Qualität der fremden proteïn-, fett- und wachsartigen Stoffe und Hülsenreste, welche sie einschliessen, gewisse constante Abweichungen untereinander dar, daher auch die unterschiedenen Benennungen: Kartoffelstärke, Fig. 75, *a*, Weizenstärke *b*, Sagostärke *c*, und *c'* Marantastärke oder Arrow-root *d*, Maisstärke, *e* Bohnenstärke, Fig. 76, u. s. w., und die Möglichkeit, dass dieselben theils mikroskopisch, theils chemisch (verdünnte Alkalien, Salzsäure, Iodwasser) unterschieden werden können.

Allgemeine Eigenthümlichkeiten des Stärkemehls.

Wie verschieden aber auch die berührten Verhältnisse sind, so werden doch die Stärkemehlarten im Allgemeinen, ausser durch die ähnliche organische Structur, im reinen Zustande noch durch den gemeinsamen Besitz folgender Eigenschaften charakterisirt: Mangel an Geruch und Geschmack, Unlöslichkeit in Weingeist und kaltem Wasser, Fähigkeit, mit heissem Wasser aufzuquellen und eine Mischung zu liefern, welche beim Erkalten kleisterartig gelatinirt und durch Berührung mit Iod eine dunkelblaue Färbung erhält. Durch eine bis 200° gesteigerte Erwärmung, ebenso durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser unter zuweiligem Ersatze des verdampfenden Wassers, und noch leichter, wenn die Kochung unter höherem Drucke, also bei einer 100° übersteigenden Temperatur stattfindet, oder wenn dem Wasser eine gewisse Quantität einer Mineralsäure oder Kleesäure zugesetzt worden, wird das Stärkemehl in Wasser vollkommen löslich und verliert die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren. Durch fortgesetzte Einwirkung derselben Mittel wird es endlich in eine gummige (Stärkegummi) und zuletzt in eine zuckerige Substanz (Stärkezucker) übergeführt. Die anfangs dunkelblaue Färbung der Flüssigkeit durch Iodlösung wird allmälig violett, dann weinroth, bis zuletzt keine Reaction mehr stattfindet. — Mässig verdünnte Salpetersäure, mit Stärkemehl erhitzt, oxydirt es zunächst zu Zuckersäure, dann zu Kleesäure; concentrirteste Salpetersäure verwandelt es in eine explosive Nitroverbindung (Xyloidin). Essigsäure ist ohne Wirkung, ebenso Ammoniak, dagegen machen verdünnte Auflösungen von Kali- und Natronhydrat das Stärkemehl aufquellen und lösen es endlich ganz auf, jedoch, wie schon erwähnt, eine Art leichter als die andere, so

z. B. Kartoffelstärke in viel kürzerer Zeit als Weizenstärke, worauf sich auch eine Methode zur Erkennung einer Beimengung der ersteren zur letzteren oder auch zum Weizenmehl gründet.

Aehnlich der Wirkung der Wärme und verdünnter Mineralsäuren auf das Stärkemehl ist die Wirkung der Diastase, eines eiweissartigen, beim Keimen der Getreidearten aus dem Kleber sich bildenden Fermentkörpers, wovon 1 Theil im Stande ist, die Auflösung von 2000 Theilen Stärkemehl in Wasser und deren successive Umwandlung in Gummi und Zucker zu bewirken, und zwar bei einer Temperatur, welche 70° nicht übersteigen darf. Im Malz (gekeimte und wiedergedarrte Gerste) ist diese Substanz enthalten. Rührt man daher Stärkemehl in nicht über 70° erwärmten Malzaufguss ein, so wird die anfangs kleisterige Masse bald dünnflüssig, und die Flüssigkeit endlich süss (Malzsyrup). Es beruht hierauf die Anwendung und der Nutzen des Malzes bei der Branntwein- und Bierbereitung. Umwandelung des Stärkemehls durch Diastase.

Das Stärkegummi wird für technische Zwecke im grossen Maassstabe dargestellt und führt im Handel je nach der Bereitungsweise verschiedene Namen, so geröstete Stärke, Leiocom, wegen seiner Anwendung zum Appretiren (Glattmachen) der Gewebe, Dextrin, weil es mehr als irgend eine andere Substanz den polarisirten Lichtstrahl nach rechts dreht. Gegen alkalische Kupferoxydhydratlösung verhält sich das Stärkegummi wie Schleimzucker, giebt auch mit Salpetersäure keine Schleimsäure, und ist in schwachem Weingeist löslich. Die wässerige Lösung wird durch Iod weinroth gefärbt. — Auch krümeliger Stärkezucker wird im Grossen bereitet und wird nicht selten betrügerischer Weise dem sogenannten Farinzucker, welchem er an Süssigkeit weit nachsteht, beigemischt. Man erkennt dies am besten mittelst Iodlösung, indem der Zuckerumwandlungsprocess sehr selten bis zum Aufhören aller Reaction, welche aber bei reinem, vom Zuckerrohr- oder Runkelrübenzucker abstammenden Farinzucker niemals eintritt, fortgeführt worden. — Der Malzsyrup ist ein Gemisch aus Stärkegummi und Stärkezucker. Stärkegummi.

Kleberhaltiges Stärkemehl, wie z. B. alles Getreidemehl, erleidet, wenn es mit Wasser zu einem steifen Teig angerührt innerhalb einer mässigen Temperatur sich selbst überlassen wird, eine allmälige Umwandlung. Ein Theil wird durch die gährungerregende Wirksamkeit des Klebers zu Gummi und Zucker, welcher letztere alsbald wieder der weinigen Gährung verfällt, wobei durch das sich entwickelnde Kohlensäuregas ein Aufquellen (sogenanntes Gehen) der Masse veranlasst wird. Die äussere Luft, nun in die poröse Masse eindringend, ruft auf Kosten des Weingeistes die Bildung von Essigsäure hervor, zugleich entsteht auch Milchsäure und die Masse wird sauer. Man nennt sie nun Sauerteig. Wird der Teig, bevor die saure Gährung in merklicher Weise eingetreten oder so wie sie sich zu zeigen beginnt, mit frischem Mehl durchknetet, so beginnt in diesem von Neuem die Gummi- und Zuckerbildung, aber viel rascher, und darauf die weinige Gährung. Der Teig wird durch und durch porös und dies noch mehr, wenn er nun rasch einer hohen Tem- Der Vorgang bei der Brotbereitung.

peratur ausgesetzt wird, wodurch gleichzeitig der grössere Theil des noch unverändert vorhandenen Stärkemehls zu Gummi wird. Auf dem Complex dieser Umwandlungen beruht die Brotbereitung und auf einzelnen derselben, wie schon erwähnt, die Bereitung des Stärkegummi's, Stärkezuckers, die Bier- und Branntweinfabrication.

Inulin. Dem eigentlichen Stärkemehl nahe verwandt ist das Inulin (Alantstärke) und das Lichenin (Flechtenstärke). Das erstere ist besonders in den knolligen und fleischigen Wurzeln vieler Pflanzen aus der Familie der Compositen enthalten, so in der Wurzel von *Inula Helenium* (daher der obige Name), in den Knollen der Georginen (*Dahlia s. Georgina purpurina*), in den sogenannten Erdäpfeln (den knolligen Wurzeln von *Helianthus tuberosus*), in den Wurzeln von *Leontodon Taraxacum, Cichorium Intybus* u. s. w., und wird daraus in ähnlicher Weise wie das Stärkemehl aus den Kartoffeln gewonnen. Es ist ein zartes, weisses Pulver, geschmack- und geruchlos, von gleicher Zusammensetzung wie das wahre Stärkemehl, davon aber wesentlich durch sein Verhalten gegen heisses Wasser und gegen Iodlösung unterschieden. Es ist nämlich in kochendem Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit löslich und scheidet sich, wenn das Kochen nicht allzulange fortgesetzt worden, beim Erkalten als körniges Pulver wieder ab. Durch Iodlösung wird es nicht blau, sondern gelb gefärbt. Durch Diastase wird es nicht verändert, geht aber bei lange andauerndem Kochen mit Wasser und weit schneller, wenn diesem etwas von einer Säure zugesetzt wird, in Gummi und Zucker über. — Lichenin. Lichenin oder Flechtenstärke nennt man die Intercellularsubstanz mancher Flechten, besonders aber des sogenannten isländischen Mooses (*Cetraria islandica*), welche beim Auskochen der Flechte mit Wasser aufgelöst wird und eine beim Erkalten gelatinirende Flüssigkeit (Moos-Gelée) liefert, indem die aufgelöste Stärke sich in einem sehr aufgequollenen Zustande abscheidet. Dadurch, dass man die heisse Lösung mit Weingeist vermischt, welcher die Flechtenstärke als einen farblosen Niederschlag ausfällt, während die meisten fremden Einmengungen, welche gleichzeitig mit der Stärke vom Wasser gelöst wurden, in Auflösung zurückbleiben, kann man die letztere ziemlich rein erhalten. Sie bildet nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen eine gelbliche, fast geschmacklose Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt, sich aber nicht löst. Von kochendem Wasser wird sie zu einer schleimigen Flüssigkeit aufgelöst, die nach dem Erkalten eine farblose, mehr oder weniger durchscheinende Gallert bildet. Zur Bildung einer ziemlich consistenten Gallert reicht 1 Theil Stärke auf 23 Theile Wasser aus. Durch lange andauerndes Kochen wird die gelatinirende Eigenschaft vermindert, indem hierbei eine allmälige Umwandlung in Gummi und Zucker vor sich geht. Ein Zusatz von Säure zum Wasser beschleunigt solche Umwandlung sehr. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Flechtenstärke zu

Zucker- und Kleesäure. Von Kaliflüssigkeit wird sie leicht gelöst und aus solcher Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Iod färbt die wässerige Lösung der Flechtenstärke grün oder, wenn vollkommen rein, blau.

d) Zellensubstanz.

Die Zellen-Substanz.

§ 110. Zucker, Gummi, Stärkemehl sind Inhaltsbestandtheile der Pflanzenzellen; die eigentliche Substanz der letzteren aber, d. h. die Materie, woraus die eigentliche Zellenwand besteht, wird **Zellensubstanz** oder **Cellulose** genannt. Sie ist das allgemeinste Material für die pflanzlichen Elementarorgane, die Zellen, deren mannigfaltig gestaltete Verzweigung und Gruppirung zu grösserer, mehr oder weniger dichter Masse das Zellengewebe darstellt, welches ein unumgänglicher Bestandtheil aller Pflanzen und ihrer Theile ist, deren Skelett es bildet, deren Form es bestimmt und deren so verschiedenartige ökonomische und technische Verwendung zu den verschiedenen Holzarbeiten, zu Geweben und zu Papier es bedingt.

Deren Darstellung im reinen Zustande.

Die reine Cellulose, welche man am besten durch successive Behandlung von alter Leinwand, Baumwolle, Papier mit warmer verdünnter Kalilauge, kalter verdünnter Salzsäure, Ammoniak, Wasser, Weingeist und Aether, um alle an den Zellenwänden abgelagerten, fremden, anorganischen und organischen Materie zu entfernen, erhält, besteht in 100 Theilen aus 44,44 Kohlenstoff, 6,18 Wasserstoff und 49,38 Sauerstoff, was der empirischen Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht und mit der Zusammensetzung des Gummi's und Amylum's übereinstimmt. Sie ist weiss, durchscheinend, zähe, biegsam und elastisch, quillt beim Feuchtwerden stark auf und zieht sich beim Austrocknen wieder zusammen, widersteht der Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, sogar in der Wärme, kann überhaupt unverändert von keinem Lösungsmittel aufgelöst werden, wird aber von allen Flüssigkeiten durchdrungen, was für die Ernährung der Pflanzen von höchster Wichtigkeit ist. Durch Iodlösung (d. h. eine Auflösung von Iod in einer Lösung von Iodkalium) wird die Cellulose nicht gebläuet, wohl aber, wenn sie vorher mit Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{4}$ Wasser verdünnt ist, benetzt und dann die Iodlösung zugesetzt wird. Bei mikroskopischen Untersuchungen vegetabilischen Zellengewebes wird diese Reaction benutzt zur Erkennung und Unterscheidung der Cellulose von andern stickstoffhaltigen Membranen, welche unter gleichen Verhältnissen nicht blau, sondern gelb gefärbt werden. — In kalter concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung aller Erwärmung eingerührt, quillt die Cellulose, als welche zu diesem Versuche ungeleimtes weisses Druckpapier, mit Wasser ausgezogene weisse Leinwand, Baumwoll- oder gebleichte Flachsfaser, mit Wasser ausgezogene Sägespähne

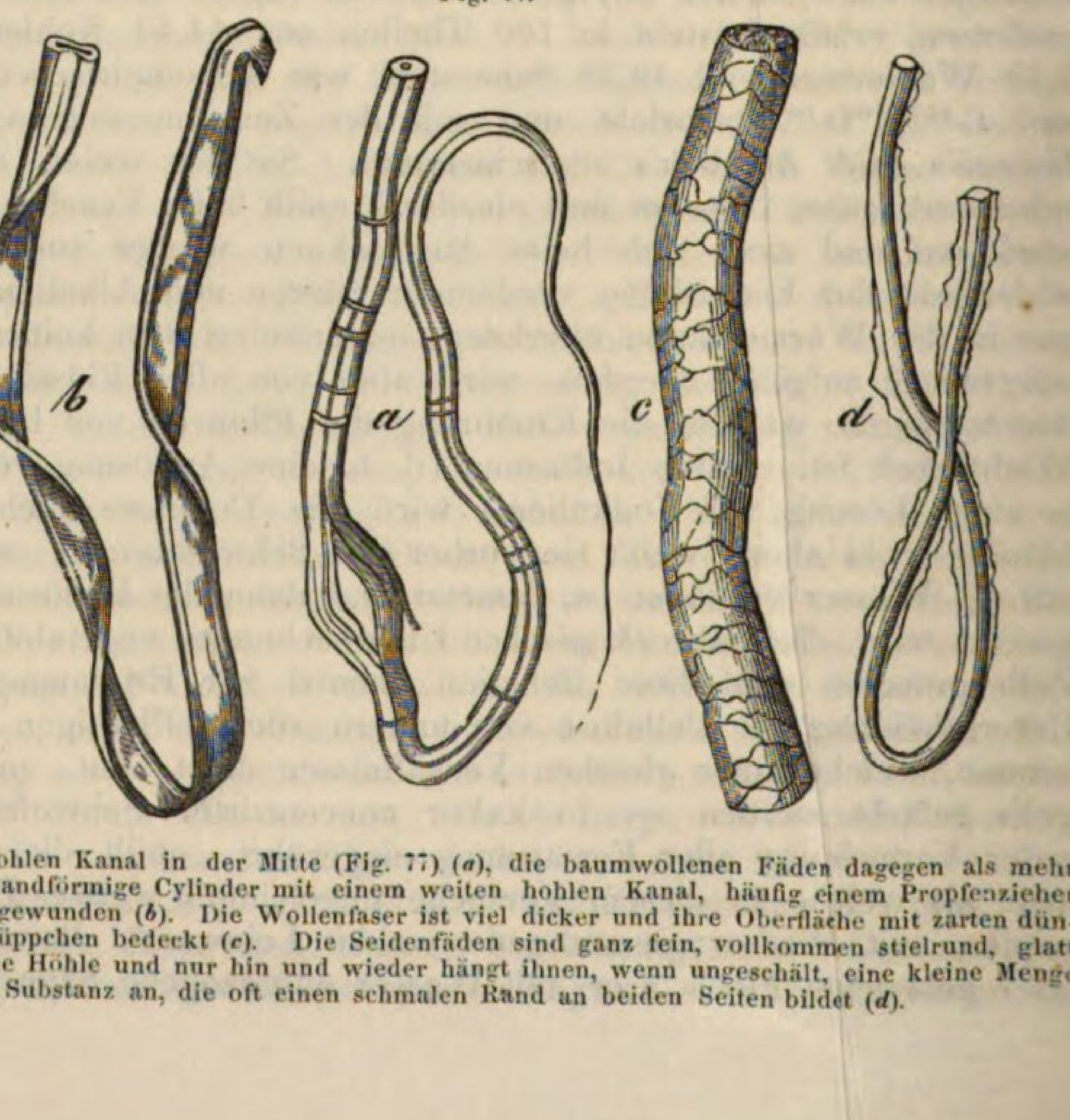
Umwandelung der Cellulose durch Säuren.

von leichtem, nicht harzigem Holz angewandt werden können, auf und wird mehr oder weniger schnell (die Baumwollenfaser z. B. viel schneller als die Leinfaser) zu einer homogenen Flüssigkeit gelöst unter Bildung von gewässerterer Schwefelsäure und einer gepaarten Schwefelsäure, sogenannter Holzschwefelsäure, welche mit allen Basen lösliche Verbindungen eingeht, daher mittelst kohlensauren Baryts leicht von ersterer getrennt werden kann. Mit Wasser verdünnt, zerfällt sie jedoch sehr bald in Schwefelsäure und Gummi, welches allmälig in Zucker (Schleimzucker) sich umwandelt. Dieselbe Gummi- und Zuckerbildung geht auch bei Digestion von Cellulose mit mässig verdünnter Schwefelsäure vor sich*). — Durch Salpetersäure von mässiger Concentration (1,26 — 1,30) wird die Cellulose bei längerer Einwirkung vollständig zerstört; es entsteht eine pulverige Masse, die sich bei fortgesetzter Behandlung mit neuen Säureportionen grösstentheils in Korksäure ($HO, C^8H^6O^3$), so genannt,

Unterscheidung der Lein-, Baumwollen-, Wolle- und Seidenfaser.

*) Die Thatsache, dass die Baumwollenfaser von der Schwefelsäure viel schneller zerstört und aufgelöst wird, als die Leinfaser, wird zur Unterscheidung beider und zur Erkennung des Vorkommens der ersteren in leinenen Geweben benutzt, sowie andererseits das verschiedene Verhalten der vegetabilischen und der thierischen Fasersubstanz gegen alkalische Flüssigkeiten, worin die erstere unlöslich ist, dazu dienen kann, Lein- und Baumwollene Faser von Wollen- und Seidenfaser zu unterscheiden und in Stoffen, worin sie gemeinsam verwebt sind, zu erkennen. Jedenfalls ist aber das Mikroskop, wo es zu Gebote steht, das bequemste Werkzeug zu solcher Unterscheidung. Es erscheinen nämlich bei einer 300fachen Vergrösserung die leinenen Fäden stets als lange, fast dichte Röhrchen mit einem

Fig. 77.



engen hohlen Kanal in der Mitte (Fig. 77) (*a*), die baumwollenen Fäden dagegen als mehr flache, bandförmige Cylinder mit einem weiten hohlen Kanal, häufig einem Propfenzieher ähnlich gewunden (*b*). Die Wollenfaser ist viel dicker und ihre Oberfläche mit zarten dünnen Schüppchen bedeckt (*c*). Die Seidenfäden sind ganz fein, vollkommen stielrund, glatt und ohne Höhle und nur hin und wieder hängt ihnen, wenn ungeschält, eine kleine Menge fremder Substanz an, die oft einen schmalen Rand an beiden Seiten bildet (*d*).

weil sie zunächst bei Behandlung der Korksubstanz*) mit Salpetersäure entdeckt wurde, und Kleesäure verwandelt. Kurze Zeit (10—15 Minuten) mit höchst concentrirter Salpetersäure ($HONO^5$) oder mit einem Gemisch aus 1 Th. concentrirter Salpetersäure von 1,40 und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure von 1,840 in Berührung gelassen, wird sie mit Beibehaltung der Structur unter Ausscheidung von Wasserelementen, welche als Wasser an die Schwefelsäure oder einen Theil der Salpetersäure, wenn diese allein angewandt wurde, treten, und unter Aufnahme von Untersalpetersäure (NO^4) in eine sogenannte Nitroverbindung (Nitrocellulose) verwandelt, nämlich: Umwandelung der Cellulose durch Salpetersäure.

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 3HONO^5 + 3HOSO^3 = C^{12}H^7(NO^4)^3O^{10} + 3(3HO,SO^3).$$

§ 111. Da diese Umwandelung am leichtesten und vollständigsten mit derjenigen Art von Cellulose vor sich geht, welche man Baumwolle nennt, so wird diese in der That auch fast ausschliesslich zur Darstellung von Nitrocellulose (Nitroxyl, Pyroxyl) benutzt. Sie wird zuvor von allen fremden Einmengungen (Samen u. dgl.) gereinigt und darauf portionsweise in das Säuregemisch eingetragen, so viel als dieses aufzunehmen vermag. Nach einer Digestion von 5, 10—15 Minuten wird sie mittelst eines Porcellan- oder Platinspatels herausgenommen, in einem Porcellantrichter abtropfen gelassen, dann wiederholt mit Wasser ausgewaschen, wobei zuletzt dem Wasser etwas Salmiakgeist zugesetzt werden kann, ausgedrückt und getrocknet. Die Ausbeute wird von 4 Th. reiner, trockener Baumwolle $6^1/_2$—7 Th. betragen. Die auf diese Weise gewonnene Nitrocellulose lässt sich im Ansehen kaum von gewöhnlicher Baumwolle unterscheiden, ist aber durch die Eigenschaft ausgezeichnet, bei der leisesten Berührung mit einem glimmenden Körper, ebenso auch durch heftige Schläge zu explodiren, d. h. eine von Feuererscheinung begleitete plötzliche Zersetzung zu erleiden, deren Producte Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Stickgas, Stickoxydgas und Wasserdampf sind, welche im Entstehungsmomente eine ausserordentliche Wurfkraft ausüben. Daher auch die Benennung: „Schiessbaumwolle". Für sich allein in dichtverschlossenen Gefässen aufbewahrt, erleidet die Schiessbaumwolle eine allmälige Zersetzung, wobei der leere Theil des Gefässes mit rothen salpetrigen Dämpfen sich anfüllt. Dieser Selbstzersetzung ist auch die in grösseren Massen zusammengepresste Schiessbaumwolle unterworfen, wobei im Innern der Masse die Temperatur allmälig sich so weit steigern kann, dass dadurch eine plötzliche Explosion der ganzen Masse veranlasst wird. Diess ist denn auch im Wesentlichen mit der Grund, dass man von der Anwendung der Schiess- Schiessbaumwolle.

*) Die Korksubstanz ist keineswegs, wie man früher glaubte, identisch mit der Cellulose, unterscheidet sich vielmehr von dieser wesentlich sowohl in der quantitativen Zusammensetzung als auch im chemischen Verhalten. Sie ist weit kohlenstoff- und wasserstoffreicher, daher sauerstoffärmer, und wird durch conc. Schwefelsäure weit langsamer angegriffen, durch verdünnte Salpetersäure dagegen viel leichter oxydirt.

baumwolle bei Feuerwaffen anstatt des Schiesspulvers Abstand genommen, obwohl die Wurfkraft der ersteren die des Schiesspulvers bei gleichem Gewichte um das Vierfache übertrifft*).

Die Schiessbaumwolle ist in weingeisthaltigem Aether löslich. Die Lösung ist unter dem Namen Collodium bekannt; es ist eine dickliche durchsichtige Flüssigkeit, die, auf eine Fläche ausgebreitet, den Aether rasch verdunsten lässt und eine feste, durchsichtige, vom Glase sich leicht ablösende, für Wasser undurchdringliche Haut zurücklässt. Daher auch die Anwendung dieser Lösung in der Chirurgie, Photographie, zur Verfertigung von Luftballons u. s. w. Nicht jede Schiessbaumwolle ist übrigens in Aether in solchem Grade löslich, dass sie zur Bereitung von Collodium benutzt werden kann. Manche im Uebrigen sehr explosive Baumwolle wird von Aether gar nicht oder nur in sehr unbedeutender Menge aufgenommen. Ein Verfahren, nach welchem fast immer eine nach beiden Richtungen hin taugliche Schiessbaumwolle erzielt wird, ist folgendes: Man übergiesst in einer Porcellanmensur 20 Th. gepulverten Salpeter mit 36 Th. englischer Schwefelsäure des Handels, rührt mit einem massiven Glasstabe oder Porcellanspatel, bis der Salpeter zergangen ist, lässt die Mischung bis auf etwa 50° C. erkalten, trägt dann 1 Th. gereinigte Baumwolle in dieselbe ein, arbeitet diese gut durch, bedeckt dann das Gefäss mit einer Glasplatte und lässt das Ganze bei etwa 28—30° ungefähr 24 Stunden lang stehen. Wenn nach Verlauf dieser Zeit das Gemenge erstarrt sein sollte, so dass es nicht gut aus dem Gefässe herauszubringen, so stellt man letzteres in heisses Wasser, schüttet dann den Inhalt in einen porcellanenen durchlöcherten Filtrirtrichter, hängt diesen in einem mit Wasser gefüllten Topfe auf, so dass das Wasser den Inhalt des Trichters bedeckt, und lässt ruhig stehen. Nach einiger Zeit ist alles Salz aufgelöst; man nimmt den Trichter heraus, ersetzt das Wasser durch frisches, wiederholt dieses noch einige Male bis zum Aufhören der sauren Reaction und behandelt schliesslich noch mit siedendem Wasser, um die letzten Spuren anhängenden schwefelsauren Kali's zu entfernen. Durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen in gelinder Wärme wird die Feuchtigkeit vollends entfernt. Behufs der Auflösung wird 1 Th. von der also gewonnenen Schiessbaumwolle in einem passenden Gefässe mit 4 Th. absolutem Weingeist befeuchtet und darauf noch 20—24 Th. Aether zugefügt. Die Lösung geht leicht und bis auf wenige einzelne Fäden vollständig vor sich.

Bereitung von Schiessbaumwolle behufs der Verwendung zu Collodium.

Collodium.

Verschieden von der reinen Zellensubstanz (Cellulose) ist die Holzsubstanz (Lignose). Das, was gewöhnlich Holz genannt

*) Das von den Entdeckern der Schiessbaumwolle, R. Böttger und Schönbein, zum Zwecke der Verwendung anstatt des Schiesspulvers angefertigte Präparat soll jedoch frei von den erwähnten Uebelständen sein. Das Verfahren ist indess noch Geheimniss.

wird, ist nämlich auch, nachdem es in ähnlicher Weise wie die Baumwollen-, Hanf- und Flachsfaser gereinigt worden, keine reine Cellulose, sondern ist Zellgewebe, dessen einzelne Zellen und deren weitere Entwickelungen mit einer eigenen Substanz mehr oder weniger durchdrungen oder incrustirt sind, welche sich von der reinen Zellensubstanz zunächst in der quantitativen Zusammensetzung, nämlich durch einen absolut grösseren Gehalt an Kohlenstoff und einen relativ grösseren Gehalt an Wasserstoff, unterscheidet. Es ist nämlich die procentische Zusammensetzung der reinen Cellulose (*A*) und des von harzigen und anderen Einmengungen möglichst freien Holzes (*B*) folgende:

Verschieden von der Zellensubstanz ist die Holzsubstanz.

	A	*B*
Kohlenstoff	44,44	50,62
Wasserstoff	6,18	5,94
Sauerstoff	49,38	43,44
	100,00	100,00

Die vollständige Absonderung der Holz-Substanz oder Lignose ist bis dahin noch nicht geglückt. Die Holzfaser enthält wechselnde Mengen davon; je reicher sie daran ist, desto härter ist sie, desto schönere Politur nimmt sie an, desto mehr Wärme wird sie bei der Verbrennung bei gleichem Gewichte entwickeln. Die harten und dichten Holzarten verdanken ihrem grösseren Gehalt an Holzsubstanz ihre grössere Härte und Dichte; leichtes und weiches Holz enthält wenig Holzsubstanz. Diese letztere findet sich übrigens noch in anderen Pflanzentheilen, so in der Rinde, den steinigen Abscheidungen der Birnen und des Korks, im Perisperm mancher Früchte, in den harten Schaalen der Nüsse, in den Fruchtkernen von Pfirsichen, Mandeln, Pflaumen. Dagegen wird das sogenannte vegetabilische Elfenbein (die dicke Perispermalhaut der Früchte von *Phytelephas macrocarpa*) von fast reiner, sehr dichter Cellulose ausgemacht.

§ 113. Der trockenen Destillation unterworfen, wird das Holz, wie überhaupt alle Kohlenhydrate und die diesen verwandten Substanzen, zersetzt, mit dem Unterschiede jedoch, dass diese zunächst eine Schmelzung erleiden, jenes (das Holz) aber nicht. Zuerst entweicht fast reines Wasser, dann destillirt unter Auftreten eines dicken grauweissen Rauches eine gelbliche, sauer reagirende, wässerige Flüssigkeit, gewöhnlich Holzessig oder brenzliche Essigsäure genannt, ein Gemenge aus sehr mannigfaltigen, theils harzigen und öligen, theils geistigen (darunter vorwaltend Holzgeist, vgl. u.) und sauren (darunter vorwaltend Essigsäure, vgl. u.) Körpern mit Wasser, über. Dieses Destillat wird allmälig in dem Maasse, als die Erhitzung fortschreitet,

Trockene Destillation des Holzes.

immer dunkler, öliger und consistenter, so dass es zuletzt fast schwarz aussieht und so dick ist, dass es kaum aus dem Halse des Destillationsgefässes ausfliessen kann. Man nennt es nun Holztheer. Der Holztheer enthält dieselben Stoffe wie der Holzessig, nur sind darin die brandharzigen und brandöligen Producte (§ 131) bei weitem vorherrschend, daher derselbe mit Wasser nicht mischbar. Dabei entweichen fortdauernd gasförmige Stoffe (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff). Wenn diese letzteren nicht mehr erscheinen, ist die Zersetzung beendigt, und in dem Gefässe ist Kohle zurückgeblieben, welche genau die ursprüngliche Gestaltung der erhitzten Substanz darbietet, wenn diese während der Operation keine Schmelzung erlitt, oder als eine einzige grossporige glänzende Masse erscheint, wenn eine Schmelzung stattgefunden, was, wie schon erwähnt, bei allen Kohlenhydraten, ausser der Zellen-, Holz- und Korksubstanz, der Fall ist. Die erstere, gewöhnlich Holzkohle genannt, besitzt in hohem Grade das Vermögen, luftförmige, farbige und riechende Stoffe zu absorbiren, und zwar in einem um so höheren Grade, je weniger das zur Verkohlung verwendete Holz an schmelzbaren Stoffen (Harz, Gummi, Gerbstoff u. s. w.) enthielt, daher auch die Anwendung solcher Kohle zum Reinigen der Luft, des Wassers, des Branntweins u. a. Kohle, welche vor der Verkohlung eine Schmelzung erlitt, besitzt dieses Vermögen nicht. Wird vollkommen trockenes Holz in einem verschlossenen Gefässe mit starken Wandungen, so dass nichts entweichen kann, einer hohen Temperatur (zwischen 300 und 340°) ausgesetzt, so findet ebenfalls eine Art Schmelzung statt; es wird in eine structurlose, schwarze, glänzende, manchen Arten von Steinkohle sehr ähnliche Masse verwandelt, welche gegen 80 % vom angewandten Holze beträgt; das Fehlende wird von comprimirten Gasen und einer geringen Menge flüssiger Producte ausgemacht. Die Rinde, in welcher mehrentheils die viel kohlenstoffreichere Korksubstanz vorwaltet, zeigt solches Verhalten nicht, sondern behält auch unter solchen Verhältnissen ihre Form und Structur bei.

Destillationsproducte des Holzes.

2. Die Gruppe der Pectinkörper.

Die Pectinkörper.

§ 114. Wenn man reife fleischige Früchte, welche keine freie Säure enthalten, z. B. Birnen, auspresst, den Saft filtrirt, dann zuerst mit Kleesäure den Kalkgehalt, darauf mit Gerbsäure die albuminösen Substanzen vorsichtig ausfällt und endlich stärksten Weingeist zufügt, so wird ein gelatinöser Körper in Gestalt langer Fäden abgesondert, welcher, um rein erhalten zu werden, noch mehrmals in Wasser gelöst und abermals durch Weingeist ausgefällt werden muss. Dieser Körper ist farblos, nicht krystallisationsfähig, in Wasser löslich, verhält sich gegen polarisirtes

Licht und gegen Pflanzenfarben neutral, giebt aber mit basischessigsaurem Bleioxyd, nicht mit neutralem, einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $2\,PlO, C^{64}H^{46}O^{62}$ entspricht. Man hat die in dieser Verbindung enthaltene organische Substanz Pectin genannt (abgeleitet von πέκτις, Gerinnsel, Gallerte), weil aus ihr unter gewissen Bedingungen mannigfaltige gelatinirende Körper entstehen, welche die Ursache der gallertartigen Beschaffenheit der sogenannten Fruchtgelé's sind, und die Namen Pectinsäure, Metapectin und Parapectin erhalten haben. Pectin.

In dem Fleische unreifer Früchte und gewisser fleischiger Wurzeln, wie z. B. in den Möhren und weissen Rüben, ist derselbe Körper in einem unlöslichen Zustande enthalten und wird Pectose genannt. Wenn man zerriebene Möhren so lange mit kaltem Wasser auswäscht, bis dieses farb- und geschmacklos abläuft, so besteht der Rückstand fast nur aus Cellulose und Pectose. Behandelt man denselben in der Wärme mit einer verdünnten Säure, so geht die Pectose in Pectin über und wird als solches aufgelöst, während die Cellulose unverändert zurückbleibt. Dasselbe findet statt, wenn man jenen Rückstand mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, doch erleidet hier das Pectin unmittelbar eine weitere Umwandlung: es geht in Pectinsäure über, und es wird lösliches pectinsaures Natron gebildet. Aus der klaren Lösung dieses letzteren fällt Chlorwasserstoffsäure die Pectinsäure aus. Pectose. Pectinsäure.

In den Pflanzentheilen, welche Pectose enthalten, findet sich zugleich ein eigenthümlicher Stoff vor, welcher zum Pectin in ähnlicher Weise sich verhält, wie Diastas zum Amylum. Er besitzt nämlich die merkwürdige Eigenschaft, das Pectin in kurzer Zeit in einen gelatinösen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper zu verwandeln. Man nennt diese Erscheinung die Pectingährung; sie tritt am schnellsten ein bei einer Temperatur von ungefähr 30°. Das die Pectingährung hervorrufende Ferment hat den Namen Pectase erhalten. Beim Vermischen des Saftes frischer Mohrrüben mit starkem Weingeist wird es niedergeschlagen und kann auf diese Weise isolirt erhalten werden. Durch Siedehitze wird es, wie die meisten Fermente, unwirksam. Das unmittelbare Product der Einwirkung von Pectase auf Pectin ist übrigens nicht die oben erwähnte Pectinsäure, sondern zunächst ein Mittelglied zwischen beiden, Pectosinsäure genannt. Sie ist, wie die Pectinsäure, in kaltem Wasser unlöslich, aber löslich in kochendem, was mit dieser nicht der Fall ist; die heissbereitete Lösung gelatinirt beim Erkalten. Im weiteren Verlaufe des Gährungsprocesses, dem die Pectosinsäure ihre Entstehung verdankt, geht sie allmälig in Pectinsäure über. Die Zusammensetzung der Pectosinsäure wird ausgedrückt durch die empirische Formel $C^{32}H^{21}O^{29}$, die der Pectinsäure durch $C^{32}H^{20}O^{28}$. Pectase. Pectosinsäure.

Para- und Metapectin. Lässt man eine wässerige Pectinlösung mehrere Stunden lang sieden, so entsteht Parapectin, welches durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren in Metapectin übergeht. Pectin, Parapectin und Metapectin haben dieselbe Zusammensetzung, sind aber durch gewisse constante abweichende Reactionen unterschieden. — Lässt man Pectinsäure, gleichviel ob frei oder an Alkalien gebunden, längere Zeit mit Wasser kochen, so erleidet sie eine Umwandlung; sie wird zu Parapectinsäure, welche in Wasser leicht löslich ist, auf Lackmuspapier entschieden sauer reagirt, und deren Zusammensetzung in den bei 150° getrockneten Salzen der empirischen Formel $C^{24}H^{15}O^{21}$ entspricht.

Eine Auflösung von Pectin einige Tage sich selbst überlassen, wird sauer und ist dann nicht mehr durch Weingeist fällbar. Viel rascher noch erfolgt diese Veränderung des Pectins bei Gegenwart von Pectase oder in Berührung mit dem Fleische unreifer Früchte, oder wenn man es mit verdünnten Säuren oder mit etwas concentrirten alkalischen Flüssigkeiten kochen lässt. Aehnlich wie Pectin verhält sich auch unter gleichen Verhältnissen Pectinsäure und Parapectinsäure. Das Product der Umwandlung ist Metapectinsäure genannt worden. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, nicht krystallisirbar, sehr sauer, fällt aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, ist aber ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, eine Verbindung von 2 PbO mit einem der Formel $C^8H^5O^7$ entsprechend zusammengesetzten organischen Körper.

Metapectin-Säure.

§ 115. Die im Vorhergehenden beschriebenen successiven Umwandlungen, welche die Pectose und das Pectin durch Einwirkung der Pectase und der Säuren erleiden, und deren Ermittelung wir E. Frémy verdanken, geben Aufschluss über die Veränderungen, welche diese Substanzen sowohl beim Reifen der Früchte, als auch beim Kochen der Früchte zu Gelé's erfahren. Die Bereitung der Fruchtgelé's beruht bisweilen auf der Umwandlung der Pectose oder des Pectins in Pectinsäure durch Einwirkung der Pectase; meistens geht aber die Umwandlung nicht weiter als bis zur Bildung von Pectosinsäure, denn gewöhnlich werden die Gelé's dünnflüssig, wenn man sie bis auf 100° erhitzt, weil die Pectosinsäure bei dieser Temperatur löslich ist. Beim Erkalten gesteht die Lösung von Neuem, weil sich dann die Pectosinsäure abermals gelatinös ausscheidet. Man muss annehmen, dass sich die Pectose der Früchte unter dem Einflusse der Wärme und der in den Früchten enthaltenen Säuren zuerst in Pectin verwandelt, dass hierauf dieses unter dem Einflusse der Pectase in Pectosinsäure und bei längerer Einwirkung in Pectin-

Fruchtgelé's

säure übergeht. Man muss bei der Bereitung der Gelé's die Temperatur nur langsam bis 100° steigern, damit die Wirksamkeit der Pectase nicht zu früh zerstört werde, bevor noch die Umwandlung beendet ist.

3. Die Gruppe der nicht flüchtigen Fettstoffe und diesen verwandten Substanzen.

§ 116. Im Pflanzen- und im Thierkörper ausserordentlich verbreitet findet sich eine Gattung von organischen Substanzen vor, welche vor Allem durch die Nichtmischbarkeit mit Wasser und die besondere Eigenthümlichkeit, die man Fettigkeit nennt, ausgezeichnet sind. In dem thierischen Körper finden sie sich vorzugsweise im Zellgewebe, mangeln aber ausserdem in keinem Organe und keiner organischen Flüssigkeit. Aus ersterem können sie durch Ausschmelzen, aus letzteren durch Behandlung mit Aether, worin sie löslich sind, abgeschieden werden. Im Pflanzenkörper sind die Fettstoffe besonders reichlich enthalten in vielen Samen, Samenlappen, wo sie häufig die Stelle des Stärkemehls vertreten (z. B. in den Cotyledonen der Synantheren), und in dem den Samen umgebenden Fleische, z. B. in den Oliven, und werden gewöhnlich durch Auspressen gewonnen. Ihre Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ersterer herrscht bei weitem vor (77—80 %), auch der Wasserstoff ist in weit grösserer Menge vorhanden (10—12 %), als der vorhandene Sauerstoff zur Wasserbildung erfordert. Bei einer dem Siedepunkt des Wassers nahen Temperatur sind sie ohne Ausnahme flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur ist der Aggregationszustand je nach der Art und Mischung verschieden, worauf sich auch die verschiedenen Bezeichnungen T a l g, S c h m a l z, B u t t e r, O e l beziehen, deren man sich im gemeinen Leben zur Unterscheidung der natürlichen Fette bezüglich ihres verschiedenen Cohäsionszustandes bedient. Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben. Sie sind darin unlöslich, aber mehr oder weniger löslich in starkem Weingeist und Aether. Sie selbst lösen viele Stoffe auf, die in Wasser unlöslich sind, z. B. Schwefel, Selen, Phosphor, Schwefelkohlenstoff, Campher. Sie können unverändert nicht verflüchtigt werden. Bei ungefähr 300° fangen sie an zu kochen, entwickeln Wasserdämpfe, Kohlensäure und weiterhin andere eigenthümliche Zersetzungsproducte. Erhitzt einem brennenden Körper genähert, fangen sie Feuer und brennen dann mit stark leuchtender Flamme fort. Daher ihre Anwendung als Leuchtmaterial. — Im vollkommen reinen Zustande sind sie geruch- und geschmacklos, doch ist dies mit den rohen Naturproducten selten der Fall, denn diese üben allerdings in den meisten Fällen eine deutlich wahrnehmbare Wirkung auf die Geruchs- und Geschmacksorgane aus,

Vorkommen der Fettstoffe.

Deren allgemeine Eigenschaften.

welche für manche Arten derselben specifisch ist, aber keineswegs dem Fette selbst, sondern fremden, schwierig trennbaren Gemengtheilen angehört. Dasselbe ist auch hinsichtlich der Färbung der Fall. Das sogenannte Raffiniren der als Leuchtmaterial benutzten Oele hat im Wesentlichen die Entfernung mancher dieser, die Brennbarkeit und die Leuchtkraft beeinträchtigenden Einmengungen zum Zwecke. Das Mittel, dessen man sich mehrentheils hierzu bedient, ist zweifach-gewässerte Schwefelsäure (die sogenannte englische Schwefelsäure des Handels) theils für sich allein, theils in Verbindung mit chromsaurem oder mangansaurem Kali. — Sie sind im reinen Zustande vollkommen neutral. Ausnahmen rühren von einer bereits eingetretenen Veränderung her.

Was man unter Verseifung versteht.

§ 117. Der Einwirkung wasserhaltiger starker anorganischer Basen unterworfen, werden sie entmischt; es entstehen saure Körper, sogenannte fette Säuren, welche mit den angewandten Basen zu salzartigen Verbindungen sich vereinigen, und ausserdem unter Zutritt von Wasserbestandtheilen mehrentheils ein neutraler Körper von süssem Geschmack, daher auch Oelzucker (von Scheele, dem Entdecker desselben, *Principium dulce oleorum* genannt) oder Glycerin genannt. Die salzartige Verbindung führt den Namen Seife, daher die Verseifbarkeit als eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Fettsubstanzen gilt, gleichwie die Fähigkeit, die weinige Gährung zu erleiden, die Zuckerstoffe charakterisirt.

Eigenthümliches Verhalten der Fettstoffe an der Luft.

Mit der Luft in Berührung absorbiren die Fettsubstanzen langsam Sauerstoff und geben Kohlensäure aus, aber keineswegs in einer dem absorbirten Sauerstoff entsprechenden Menge. Bei in ausserordentlicher Weise vermehrter Berührung mit der Luft kann zuweilen die Sauerstoffabsorption so rasch vor sich gehen, dass in Folge der dabei entwickelten Wärme Selbstentzündung eintritt. Die flüssigen Fettsubstanzen (Oele, Thrane) zeigen hierbei noch die merkwürdige Erscheinung, dass, während gewisse Arten derselben dabei zähe und klebrig werden, andere zu einer festen, zwar zähen, aber nicht klebrigen, durchscheinenden, in dünnen Lagen durchsichtigen Masse eintrocknen. Daher die Unterscheidung in trocknende Oele (Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl, Thran) und in nicht trocknende Oele (Mandelöl, Olivenöl, Rüböl), und die Anwendbarkeit der ersteren zu Firnissen. Auf die nicht trocknenden Oele übt ausserdem die Untersalpetersäure eine merkwürdige Wirkung aus; sie verdickt dieselben und veranlasst deren Umwandlung in einen bei gewöhnlicher Temperatur starren Fettkörper, welchen man Elaidin genannt hat. Von der anhängenden Säure durch Waschen mit Wasser befreit, zeigt das Elaidin in Bezug auf die chemische Zusammensetzung keine Verschiedenheit von dem flüssigen Fette, woraus es entstanden. Die trocknenden Oele erleiden solche Umwandlung nicht, daher auch die Anwendung der Untersalpeter-

Elaidin.

säure oder einer Untersalpetersäure enthaltenden Salpetersäure (gewöhnlich rauchende rothe Salpetersäure genannt), um zu prüfen, ob ein nicht trocknendes Oel mit einem trockenden Oele vermischt ist.

§ 118. Die mit den Namen Talg, Schmalz, Oel u. s. w. bezeichneten natürlichen Fettkörper sind übrigens keine homogenen Substanzen, sondern Gemenge aus verschiedenen Fettarten, welche von einander sowohl in den speciellen physikalischen, als auch in den speciellen chemischen Eigenschaften mehr oder weniger abweichen und durch Anwendung verschiedener theils mechanischer, theils chemischer Mittel mehr oder weniger vollkommen von einander getrennt werden können. Vier von diesen verschiedenen Fettarten sind besonders sehr verbreitet und bilden die wesentlichen Gemengtheile fast aller sowohl pflanzlichen als thierischen Fettsubstanzen. Sie haben die Namen Stearin (von στέαρ, Talg), Margarin (von μάργαρον, wegen des perlmutterähnlichen Aussehens), Oleïn und Olin erhalten. Das Stearin waltet besonders in den Talgarten, das Margarin (auch Palmitin genannt, weil es die Hauptmasse des von einer Palmenart, *Elais guyanensis*, abstammenden Palmöls ausmacht) in den Schmalzen und zwar ganz besonders in dem Fette des menschlichen Körpers, das Olein in den nicht trocknenden, das Olin in den trocknenden Oelen vor. Bei der Verseifung liefern sie besondere Säuren, denen man entsprechende Namen gegeben, nämlich: Stearinsaure, Margarinsäure (Palmitinsäure), Oleïn- und Olinsäure, welche mit den ursprünglichen neutralen Fetten die Fettigkeit und die Nichtmischbarkeit mit Wasser gemein haben.

Die natürlichen Fette sind nicht homogen.

Margarin und Palmitin sind identisch.

Besondere Fette von mehr eingeschränktem Vorkommen sind unter anderen die besonderen Fette der thierischen Butter (Butyrin, Caprin und Capronin), des Ricinusöls, der Cocosbutter, des Delphinthrans (Phocenin), des Wallfischtalgs oder Wallraths (Cetin), des Lorbeer- und Muskatennusstalgs, des Hammeltalgs (Hircins) u. s. w. Sie liefern bei der Verseifung ebenfalls besondere fette Säuren, von denen einige sich wesentlich von den oben genannten darin unterscheiden, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfbar sind und in Folge dessen die Geruchsorgane eigenthümlich afficiren. Daher die Unterscheidung der fetten Säuren in flüchtige und nichtflüchtige fette Säuren. Zu den ersteren gehören unter anderen sämmtliche aus der Verseifung des gemengten Butterfettes hervorgehenden Säuren (die Buttersäure im engern Sinne, dann die Caprin-, Capronin- und Capronsäure), ferner das saure Verseifungsproduct des Delphinfettes (Phocenin), welches mit der Baldriansäure identisch ist, u. a.

Flüchtige fette Säuren.

Wie mannigfaltig übrigens, wie hieraus hervorgeht, die sauren Producte sind, welche aus den Fettsubstanzen bei der Verseifung

erzeugt werden: das gleichzeitig entstehende neutrale Product ist mehrentheils dasselbe, nämlich das schon erwähnte Glycerin. Nur wenige Fettsubstanzen weichen hiervon ab, so besonders das Wallrathfett oder Cetin, welches bei der Verseifung kein Glycerin, sondern Aethal liefert, das, selbst die Verseifbarkeit ausgenommen, die eigenthümliche Beschaffenheit eines Fettes darbietet, ferner das den Fettstoffen in vielen Beziehungen sich anschliessende Athamantin, in den Wurzeln von *Athamanta Oreoselinum*, und das Peucedanin, in den Wurzeln von *Peucedanum off.* Das erstere liefert unter der Einwirkung von Alkalien Baldriansäure, das letztere Angelikasäure, und beide nebenbei Oreoselon = $C^{14}H^{5}O^{3}$.

Glycerin, Aethal und Oreoselin sind neutrale Zersetzungsproducte der Fette.

§ 119. Die Entmischung der Fettsubstanzen in fette Säuren und Glycerin wird übrigens nicht blos durch basische Metalloxyde, sondern auch durch Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure veranlasst. Bei Anwendung von Schwefelsäure entstehen zunächst Fettschwefelsäuren (*Acides sulfogras*), darauf Fettsäure-Schwefelsäuren, welche endlich unter dem Einflusse des Wassers in Fettsäurehydrate*) und gewässerte Schwefelsäure zerfallen; das Glycerin tritt als Glycerinschwefelsäure (vgl. § 122) auf. — Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure werden aus den Fettsubstanzen dieselben Producte gewonnen, welche Glycerin und die betreffenden fetten Säuren unter gleichen Verhältnissen ausgeben, nämlich Kleesäure und Essigsäure seitens des Glycerins, und seitens der fetten Säuren als Endproduct Bernsteinsäure.

Umwandelung der Fette durch Mineralsäuren,

Aber auch ohne alle Mitwirkung von anorganischen Basen und Säuren erleiden die natürlichen Fettsubstanzen unter gewissen Bedingungen dieselbe Art von Entmischung, so z. B. unter Einfluss faulender Stoffe. In dem Zustande nämlich, in welchem die fetten Körper aus Theilen von Pflanzen und Thieren erhalten werden, sind sie selten oder fast nie vollkommen rein, sondern enthalten Zellgewebe, albuminöse Substanzen, Schleim u. s. w. eingemengt, welche in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit eine Art Fäulniss erleiden und dabei auf die Fette selbst wie Ferment wirken, so dass diese allmälig theilweise in fette Säuren und Glycerin zerfallen, welches letztere dann eine weitere Zersetzung erfährt. Diese Art der Selbstentmischung der rohen Fettsubstanzen wird das Ranzigwerden (ranzige Gährung) genannt. — Durch Anwendung gespannter Wasserdämpfe von 220° C. Temperatur, welche man in die Fette einströmen lässt,

durch faulende Stoffe,

*) Bei dem gewöhnlichen Raffinirungsprocesse des Rüböls mittelst Schwefelsäure findet diese Fettsäurebildung, wenn auch in sehr untergeordnetem Maasse, ebenfalls statt. Der Anwendung des Oels als Leuchtmaterial thut dies keinen Eintrag, wohl aber, wenn es zum Einölen von Maschinentheilen benutzt werden soll. In solchem Falle muss das raffinirte Oel nicht blos mit Wasser, wodurch allein die Schwefelsäure entfernt wird, sondern ausserdem noch mit Zuziehung eines basischen Körpers, welcher die fetten Säuren bindet und niederschlägt, gebunden werden. Sehr geeignet ist aber hierzu Zinkoxyd (Zinkweiss), welches auf das neutrale nicht einwirkt, mit dem sauren Oele aber eine in ersterem unlösliche Verbindung eingeht.

wird deren Spaltung in Glycerin und fette Säuren ebenfalls bewirkt, und setzt man dem Fette eine verhältnissmässig geringe Menge bereits fertiger Seife zu, so geht die Umwandlung sogar schon bei 160° vor sich. — Auch wenn die Fette der trocknen Destillation, welche erst bei einer Erhitzung über 300° eintritt, unterworfen werden, zeigt sich eine ähnliche Erscheinung. Man findet unter den Destillationsproducten dieselben Körper vor, welche von den betreffenden fetten Säuren und vom Glycerin unter ähnlichen Verhältnissen geliefert werden, so unter den Destillationsproducten der Oelsäure liefernden Fette die Brenzölsäure, auch Fettsäure (Sebacylsäure) im engeren Sinne genannt = $HO, C^{10}H^{8}O^{3}$, und unter den Glycerin liefernden Fettstoffen das Acroleïn (vergl. S. 206). durch Wärme;

§ 120. Dieses unter so verschiedenen Verhältnissen eintretende Zerfallen der neutralen Fettstoffe in bestimmte fette Säuren und Glycerin oder deren weitere Zersetzungsproducte hat die Ansicht hervorgerufen, dass erstere die fetten Säuren bereits fertiggebildet enthalten und somit eine eigenthümliche Art organischer Salze (Halide) darstellen, aus fetten Säuren einerseits und einem bis dahin noch nicht isolirten organischen Oxyd andererseits bestehend, welches letztere bei seinem Austritte aus der Verbindung, beim Verseifungsprocesse, unter Aufnahme von Wasserelementen in Glycerin sich umwandelt. und daraus gefolgerte chemische Constitution der Fettstoffe.

Man hat diesem hypothetischen organischen Oxyde ($C^{3}H^{2}O$) den Namen Lipyloxyd (d. h. Fettoxyd), oder auch Glyceryloxyd (von Glycerin abgeleitet) gegeben, und es wäre demnach, um ein Beispiel anzuführen, das reine Stearin, dessen empirische Formel den Verhältnissen $C^{74}H^{70}C^{7}$ entspricht, stearinsaures Lipyloxyd, dessen rationelle Zusammensetzung, da die Stearinsäure eine zweibasische ist, der rationellen Formel $2(C^{3}H^{2}O) + C^{68}H^{66}O^{5}$ entsprechen würde. Die Aetiologie des Seifenbildungsprocesses bei der Anwendung von reinem Stearin würde also sein:

$$1 \text{ Aequiv. Stearin} = 2C^{3}H^{2}O, C^{68}St^{66}O^{5} +$$
$$2NaOHO + 2HO + x \text{ Wasser} =$$
$$2NaO, C^{68}H^{66}O^{5} + C^{6}H^{8}O^{6} \text{ (Glycerin)} + \text{Wasser}.$$

Die Margarinsäure und Oleinsäure sind einbasische Säuren. Demnach wäre:

$$\text{Margarin} = C^{3}H^{2}O, C^{34}H^{33}O^{3} \text{ (margarinsaures Lipyloxyd)},$$
$$\text{Olein} = C^{3}H^{2}O, C^{36}H^{33}O^{3} \text{ (oleinsaures Lipyloxyd)}.$$

Was sehr zu Gunsten dieser Ansicht spricht, ist besonders der Umstand, dass es in der That gelungen ist, unter Anwendung von Glycerin und mehreren sauren Verseifungsproducten Verbindungen zu erzeugen, welche mit natürlichen neutralen Fettkörpern vollkommen identisch sind, oder solchen durchaus ähnlich sich verhalten. So ist mittelst Buttersäure und Glycerins

Künstliche Erzeugung von Fettstoffen.

Butyrin, mittelst Baldriansäure und Glycerins Phocenin, mittelst Essigsäure und Glycerin Acetin, endlich mittelst Benzoësäure Benzoicin, zwei Fettkörper, welche im fetten Oele der Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) enthalten sind und bei der Verseifung neben Glycerin Essigsäure und Benzoësäure liefern, dargestellt worden.

Das Stearin schmilzt bei 62°, die Stearinsäure bei 70°; der Schmelzpunkt des Margarins ist einige Grade über 40, der der Margarinsäure 62°. Auf diesen höheren Schmelzpunkt und überhaupt auf die mehr wachsartige Consistenz der Stearin- und Margarinsäure im Vergleiche mit den Fetten, aus denen sie entstehen, gründet sich deren vorzüglichere Anwendbarkeit zu Kerzen. Die Masse der im Handel vorkommenden sogenannten Stearinkerzen besteht in einem Gemenge aus Stearin- und Margarinsäure mit etwa 1—2 % weissem Wachs, welches zugesetzt wird, um die krystallinische Textur und die dadurch bedingte grosse Brüchigkeit zu beseitigen.

Woraus die Masse der Stearinkerzen besteht.

§ 121. Die salzartigen Verbindungen, welche aus der Vereinigung der im Verseifungsprocesse entstandenen fetten Säuren mit den angewandten anorganischen Basen hervorgehen, werden, wie schon früher erwähnt, Seifen genannt. Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man aber mit diesem Namen nur diejenigen von diesen Verbindungen, welche im Wasser löslich sind, wohin allein die Kali und Natron enthaltenden gehören. Die alkalischen Erden, die eigentlichen Erden und die basischen Schwermetalloxyde liefern mit den fetten Säuren meistens in Wasser unlösliche Verbindungen. Das sogenannte Bleipflaster ist in der Wirklichkeit eine derartige in Wasser unlösliche Bleiseife, aus der entmischenden Einwirkung des Bleioxyds auf Olivenöl in der Hitze hervorgegangen. Man unterscheidet unter den löslichen Seifen harte und weiche Seife. Die harten Seifen enthalten als Basis Natron, daher auch die Bezeichnung Sodaseife, und werden im Allgemeinen aus vegetabilischen nicht trocknenden Oelen (Baumöl, Palmöl, Cocosöl) oder aus Talgarten dargestellt.

Seife.

Die Oel-Sodaseifen, worin oleinsaures Natron entweder ausschliesslich oder vorherrschend enthalten ist, liefern mit Weingeist eine auch in der Kälte flüssigbleibende Lösung (Seifenspiritus). Seifen der Art sind die sogenannte venetianische Seife (*Sapo venetus*) und die medicinische Seife (*Sapo medicatus*). Die erstere wird im südlichen Europa aus Natronlauge und den geringeren Sorten Olivenöls im Grossen fabricirt, die zweite soll in pharmaceutischen Laboratorien mittelst Natronlauge und Mandelöls (österreichische Pharmakopöe) oder besten Olivenöls allein oder besten Olivenöls und Schweinefettes (preussische Pharmakopöe) bereitet werden. Die zu diesem Behufe anzuwendende Natronlauge ist hinreichend stark, wenn sie bis zum spec. Gew. von 1,2 concentrirt worden. Sie wird in einem vollkom-

Sapo medicatus.

men blanken eisernen oder silbernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, darauf auf 7 Gewichtstheile Lauge von der angegebenen Stärke 8 Gewichtstheile Oel oder Oel-Fett langsam unter Umrühren eingetragen und bei gelindem Feuer das Sieden so lange unterhalten, bis Alles in eine homogene leimartige Masse (Seifenleim) verwandelt ist, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zufügt, um das verdampfte zu ersetzen. Sobald der eben bemerkte Zeitpunkt eingetreten, fügt man eine filtrirte heisse Lösung von Kochsalz, dessen Menge $\frac{1}{4}$ vom angewandten Oele beträgt, in der dreifachen Wassermenge hinzu, unterhält das Kochen noch eine kurze Weile, giesst hierauf das Ganze in einen irdenen Napfen von passender Grösse und stellt diesen bei Seite. Nach 24 Stunden lässt sich die Seife als ein Ganzes von der darunter befindlichen Salzlauge abheben. Sie wird oberflächlich mit destillirtem Wasser abgewaschen, in parallelepipedische Stücke geschnitten, im Trockenschranke austrocknen gelassen, dann oberflächlich, wenn kohlensaures Natron ausgeblüht sein sollte, abgeschabt, hierauf geschabt, vollends ausgetrocknet und endlich in Pulver verwandelt. — Die Behandlung des Seifenleims mit Kochsalzlösung hat zum Zwecke, eine Scheidung der Seife vom Wasser zu bewirken, welches die überschüssige Lauge und das Glycerin aufnimmt. Manche Pharmakopöen, so die österreichische und würtembergsche, schreiben eine solche Scheidung nicht vor. Dann bleibt aber das Glycerin in der Seife zurück, hindert deren vollständige Austrocknung und bewirkt, dass sie bei längerer Aufbewahrung einen unangenehmen Geruch und Geschmack annimmt. Ausserdem ist es auch in solchem Falle schwer, ein Uebermaass entweder an Oel oder an Lauge zu vermeiden. Im ersteren Falle wird die Seife bald ranzig, im zweiten schmeckt sie alkalisch.

Bereitung der medicinischen Seife.

Die **Talgseife** enthält vorherrschend stearinsaures Natron und liefert mit Weingeist eine in der Kälte gelatinirende Lösung (die Basis des Opodeldoks). Die medicinische Seife der preuss. Pharmakopöe, zu deren Bereitung, wie schon erwähnt, zur Hälfte Schweinefett angewandt wird, enthält viel margarinsaures Natron, dessen weingeistige Lösung der des stearinsauren Salzes ähnlich sich verhält, daher diese Seife auch zur Bereitung von Opodeldok geeignet ist. Eine gute Opodeldokseife lässt sich übrigens sehr leicht mittelst des Stearins des Handels (ein Gemenge aus Stearin- und Margarinsäure) bereiten. Man erwärmt zu diesem Behufe in einer im Wasserbade befindlichen Porcellanschaale 6 Gewichtstheile Aetznatronlauge von 1,35 spec. Gew. bis 80° oder darüber und fügt darauf unter Umrühren 5 Gewichtstheile geschmolzene Stearinsäure hinzu. Die Verbindung geht sogleich vor sich. Man lässt die Seife erkalten, im Trockenschranke vollständig austrocknen und verwandelt sie dann in Pulver. Ein Gewichtstheil von diesem Pulver giebt mit 24—30 Gewichts-

Talgseife.

Opodeldok-Seife.

theilen heissem höchst rectificirten Weingeist eine Lösung, welche beim Erkalten zu einer consistenten durchsichtigen farblosen Gallerte erstarrt.

Weiche Seife.

Die weichen Seifen, auch Schmierseifen (grüne Seife) genannt, enthalten Kali als Basis und werden mit Anwendung von trocknendem vegetabilischen (gewöhnlich Hanföl) oder thierischem Oele (Fischthran) und Kalilauge bereitet. Sie werden durch Natronsalze (Kochsalz, Glaubersalz) zersetzt und in Folge eines Wechseltausches in Natronseife verwandelt. Hierauf gründet sich die früher übliche Bereitung der Natronseife (Hausseife) mittelst entkohlensäuerter Pottasche und nachherigem sogenannten Aussalzen.

Worauf die Wirksamkeit der Seife beruht.

Die Seifen sind vorzugsweise als Reinigungsmittel sehr wichtig und unentbehrlich; ihre Wirksamkeit wird durch ihr eigenthümliches Verhalten zum Wasser bedingt. Sie werden nämlich beim Auflösen in vielem Wasser in saure und basische Salze zerlegt; die letzteren wirken durch ihr überschüssiges Alkali reinigend, indem sie die Schmutztheile auflösen und durch Spülen mit Wasser, ebenso wie die sauren fettsauren Alkalien, sich dann wieder entfernen lassen. Zugleich wirkt aber das basische Salz nicht so heftig wie freies Alkali, nicht ätzend, und greift daher die zu reinigenden Stoffe und die Oberhaut der Hand weit minder an. In der Hitze lässt sich durch einfach kohlensaures Alkali dieselbe reinigende Wirkung erzielen, aber mit geringeren Kosten, und es beruht hierauf die sogenannte Dampfwäsche.

Zersetzung der Seife.

Durch alle Lösungen von Erd- und Schwermetalloxydsalzen werden die Alkaliseifen zersetzt und unlösliche Erd- und Metallseifen gebildet, daher auch die Nichtanwendbarkeit sogenannter harter Wässer zum Waschen mit Seife, es sei denn, dass man vorher durch Aufkochen mit einem Zusatz von kohlensaurem Alkali die in solchen Wässern enthaltenen Kalk- und Magnesiasalze zersetzt habe, was indess in Betreff der Magnesiasalze doch auch nur theilweise gelingt. In Wasser, welches einige Procente von Alkalisalzen, ganz besonders aber Kochsalz, enthält, ist Seife unlöslich, worauf die Scheidung des Seifenleims beim Aussalzen beruht. Dem Kochsalz ähnlich verhalten sich concentrirte Auflösungen von kohlensauren und ätzenden Alkalien, daher sich auch letztere zur Verseifung weniger eignen als verdünnte. Das Cocosnussöl macht jedoch hiervon eine Ausnahme, denn es bedarf zur Verseifung sehr concentrirter Laugen, die gebildete Seife wird selbst durch sehr bedeutende Mengen von Kochsalz schwierig und unvollkommen ausgeschieden, die gewonnene Seife hält sehr viel Wasser (bis über 70 %) zurück und ist ganz besonders geeignet, fremde Stoffe, z. B. Auflösungen von leimgebenden Substanzen, hydratische Kieselsäure, welche das Volum und das Gewicht der Seife vermehren, aufzunehmen.

§ 122. Das im Vorhergehenden als sehr allgemeines Product der Entmischung der neutralen Fette unter dem Einflusse basischer Oxyde und von Mineralsäuren erwähnte **Glycerin** ist in neuerer Zeit auch als Arzneimittel in Anwendung gekommen; es wird zu diesem Behufe in den Seifen- und Stearinsäurefabriken aus den Unterlaugen abgeschieden und in den Handel gebracht. Es stellt eine farblose oder nur wenig gelblich gefärbte und geruchlose, syrupige Flüssigkeit von 1,24 — 1,25 spec. Gew. dar, welche mit Wasser, Weingeist, ätherhaltigem Weingeist, nicht aber mit reinem Aether mischbar ist und für viele Körper ein gutes Lösungsmittel abgiebt, darunter auch solche, die nicht vom Wasser (Iodschwefel, Iodquecksilber, Chinin, Morphin) und nicht vom Weingeist (Brechweinstein) gelöst werden. Auch manche Metalloxyde, so Blei- und Kupferoxyd, werden davon gelöst. Im reinsten Zustande, wie man es durch Verdunsten im luftverdünnten Raume bei 100^0 erhält, besitzt das Glycerin ein spec. Gew. = 1,28 und ist der empirischen Formel $C^6H^8O^6$ entsprechend zusammengesetzt. Es schmeckt sehr süss, daher auch der Name. Die wässerige Lösung ist neutral, nimmt, mit etwas Aetzkalilösung versetzt, beim Kochen keine Färbung an, bewirkt auch unter solchem Verhältnisse nicht die Reduction von Kupferoxyd zu Kupferoxydul, und hinterlässt auch, mit einem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure auf weissem Porcellan bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunstet, keinen schwarzen Fleck; sie ist ferner ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, geht mit Hefe versetzt nicht in weinige Gährung über, liefert aber unter solchen Verhältnissen nach längerer Zeit Essigsäure und Propionsäure (Metacetonsäure).

Glycerin. *Verhalten gegen Reagentien*

Mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure in der Kälte zusammengebracht, wird das Glycerin unter Ausscheidung von Wasserelementen in eine gepaarte Schwefelsäure, **Glyceryl-Schwefelsäure** = $HO(C^6H^7O^5SO^3)SO^3$, und eine gepaarte Phosphorsäure, **Glyceryl-Phosphorsäure** = $2HO, C^6H^7O^5PO^5$, verwandelt, welche mit Baryt, Kalk und Bleioxyd lösliche Salze liefern. Die letztere findet sich in Verbindung mit Natron und Ammoniumoxyd im Eidotter und im Gehirnfett fertig gebildet vor. — Salpetersäure mit Glycerin erhitzt, liefert, unter Entwickelung von Stickoxydgas, Kohlensäure und Kleesäure. In ein durch Eis stark abgekühltes Gemeng aus 2 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. conc. Salpetersäure tropfenweise eingetragen, wird das Glycerin ohne Gasentwickelung in eine Nitroverbindung (**Nitroglycerin, Pyroglycerin, Glonoin**) verwandelt, welche sich beim Vermischen des Gemisches mit vielem Wasser als eine ölartige Flüssigkeit am Boden ausscheidet. Dieses Glonoin ist geruchlos, in Wasser wenig, in Weingeist und Aether löslich, schmeckt scharf, wirkt sehr giftig und explodirt leicht beim Erhitzen. Die Bereitung erfordert überhaupt die **grösste** Vor-

und gegen Mineral-Säuren.

Pyroglycerin. sicht. Die Zusammensetzung soll, nach der Untersuchung von Williamson, den Verhältnissen $C^6H^5(NO^4)^3O^6$ entsprechen, also Glycerin, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch $3NO^4$ ersetzt sind. — Krystallisirter Iodphosphor wirkt mit Heftigkeit auf das Glycerin ein und ruft unter anderen Zersetzungsproducten auch die Entstehung von Allyliodür (C^6H^5I), von Berthelot Iodpropylen genannt, hervor. — Der trockenen Destillation für sich, besser mit wasserleerer Phosphorsäure oder zweifach schwefelsaurem Kali unterworfen, zerfällt das Glycerin zum Theil in Wasser und Acrolein und Acrolein = $C^6H^4O^2$. Dieses ist in reinem Zustande eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von äusserst heftig reizender Wirkung auf Augen und Nase (daher auch der Name) und beissendem, brennendem Geschmack, siedet bei 52⁰, ist leichter als Wasser, in 40 Theilen desselben löslich, viel mehr in Weingeist und Aether. Derselbe Körper entsteht auch, wie schon erwähnt, bei der trockenen Destillation der Oele, daher auch beim Firnisssieden. An der Luft und in Berührung mit Silberoxyd, welches zum Theil zu Metall reducirt wird, verwandelt sich das Acrolein in Acrolein- oder Acrylsäure = $HO, C^6H^3O^3$, indem in letzterem Falle acrylsaures Silberoxyd entsteht, aus welchem mittelst Schwefelwasserstoffs die Säure leicht isolirt werden kann. Sie ist der Essigsäure sehr ähnlich und geht auch in Berührung mit alkalischen Basen leicht in diese über, $2C^6H^3O^3 + 3HO = 3C^4H^3O^3$.

Acroleinsäure.

Die Wachsarten. § 123. Zu den Fettkörpern in naher Beziehung stehen die Wachsarten, und zwar sowohl in Betreff der Zusammensetzung, als auch des Verhaltens. Sie bestehen wie jene nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar ebenfalls mit bedeutendem Vorherrschen der beiden ersteren; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, werden aber noch weit unter dem Siedepunkte des Wassers (65 bis 85⁰) flüssig, lassen sich unzersetzt nicht verflüchtigen, erhitzt einem brennenden Körper genähert fangen sie leicht Feuer und brennen dann mit stark leuchtender Flamme fort, daher auch die Anwendung zu Leuchtkerzen. Sie sind leichter als Wasser, darin unlöslich, meistens sehr wenig löslich in Weingeist und Aether, und sowohl hierdurch als auch durch ihre Knetbarkeit zwischen den Fingern von den eigentlichen Fettsubstanzen unterschieden. Die natürlichen Wachsarten sind wie die natürlichen Fettsubstanzen mehrentheils Gemenge aus mehreren in Betreff der quantitativen Zusammensetzung und des speciellen Verhaltens unter sich verschiedenen besonderen Körpern. Diese letzteren sind entweder schon ursprünglich sauer, oder sie werden unter dem Einflusse der Alkalien zu Säuren, jedoch ohne gleichzeitige Bildung von Glycerin. Mit Salpetersäure behandelt, liefern sie dieselben sauren Oxydationsproducte wie die sauren Verseifungsproducte der Fettkörper unter gleichen Verhältnissen (vergl. § 183).

Besonders wichtig in Betreff der Häufigkeit seiner Production und Verwendung ist das Bienenwachs. Es ist ein Product der Bienen, welches durch den Lebensprocess derselben aus den zuckerigen Bestandtheilen ihrer Nahrung erzeugt wird. Ursprünglich gelb, wird es, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, weiss, gebleicht; Chlor kann als Bleichmittel nicht angewandt werden, weil es in die Zusammensetzung desselben eingeht und die spätere Verwendung beeinträchtigt. Es ist ein Gemenge aus drei verschiedenen Substanzen, welche die Namen Cerotinsäure, Cerolein und Myricin erhalten haben und mittelst Weingeistes, worin sie in verschiedenem Grade löslich sind, von einander getrennt werden. Behandelt man nämlich Bienenwachs mit kochendem starken Weingeist, so werden zunächst die beiden ersteren Gemengtheile gelöst, der erstere fällt aber beim Erkalten nieder, während das Cerolein gelöst bleibt. Die Cerotinsäure hat die Zusammensetzung $HO, C^{54}H^{53}O^{3}$. Das Myricin, welches in Weingeist kaum löslich ist, wird, nachdem das Wachs mit Weingeist erschöpft worden, mit kochendem Aether aufgenommen, woraus es dann beim Erkalten als krystallinisches Pulver sich abscheidet. Es hat die Zusammensetzung $C^{92}H^{92}O^{4}$, ist ursprünglich neutral, wird aber unter der Einwirkung erhitzter concentrirter alkalischer Laugen in eine Säure, Palmitinsäure $= HO, C^{32}H^{31}O^{3}$, dieselbe Säure, welche bei der Verseifung des Palmöls (daher der Name) erzeugt wird, und ein neutrales Wachs zerlegt. Letzteres, Melissin $= C^{60}H^{62}O^{2}$ genannt, wird durch Schmelzen mit Kalihydrat zu Melissinsäure $= HO, C^{60}H^{59}O^{3}$. Das Verhältniss, worin Cerotin, Cerolein und Myricin im Wachs vorhanden sind, bleibt sich nicht gleich, doch herrscht das Myricin immer bei weitem vor (70 % und darüber), das Cerolein dagegen macht selten mehr als 5 % aus. Die Cerotinsäure schmilzt bei 78°, das Myricin bei 72°, das Cerolein bei 28,5°, das gebleichte Wachs selbst zwischen 64 und 65°. Bienen-Wachs.

Dem Bienenwachs in Betreff der Abstammung verwandt ist das chinesische Wachs; es wird ebenfalls von einem Insect aus der Familie der Hymenopteren (*Coccus ceriferus*) producirt. Es hat das Ansehen des Wallraths, schmilzt bei 83°, ist in heissem Weingeist und Aether sehr wenig löslich, leicht dagegen in siedendem Steinöl, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Die empirische Zusammensetzung ist $C^{108}H^{108}O^{4}$, die rationelle $C^{54}H^{55}O + C^{54}H^{53}O^{3}$, d. h. es ist cerotinsaures Cerotyloxyd, denn in der That verwandelt es sich beim Schmelzen mit Kalihydrat in cerotinsaures Kali und einen aus dem Cerotyloxyd unter Aneignung der Wasserelemente des Kalihydrats entstandenen neutralen Körper, welcher Cerotin $= C^{54}H^{56}O^{2}$ genannt worden und, der trockenen Destillation unterworfen, theilweise in Wasser und einen festen Kohlenwasserstoff, Cerolein $= C^{54}H^{54}$, zerfällt. — Das japanische Wachs, bei 45° schmelzend, und das Palmwachs, Chinesisches Wachs.

Japanisches Wachs.

im harzfreien Zustande bei 72⁰ schmelzend, sind Pflanzenproducte; das erstere stammt von *Rhus succedanea*, das letztere von *Ceroxylon andicola* ab. — Das Wachs, welches den Stamm des Zuckerrohrs, besonders der violetten Varietät, überzieht, hat den Namen Cerosin erhalten; es schmilzt bei 82°. Die Zusammensetzung ist $C^{48}H^{48}O^{2}$, durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es in eine Säure, Cerosinsäure = $C^{48}H^{48}O^{3}$, verwandelt, welche bei 93° schmilzt.

Nichtverseifbare Fette.

§ 124. An die im § 116 ff. besprochenen Fettsubstanzen schliesst sich endlich noch eine beschränkte Anzahl von organischen Producten an, welche mit den ersteren das fettige Anfühlen und die Nichtmischbarkeit mit Wasser gemein haben, sich aber wesentlich durch die Nichtverseifbarkeit davon unterscheiden. Es gehören dahin von natürlichen Erzeugnissen das Fett des Bibergeils oder Castorin, das Fett der Ambra oder Ambrein, welches sich nicht selten aus der Ambratinctur krystallinisch abscheidet, und das Gallenfett oder Cholesterin. Letzteres ist besonders wegen seines häufigen Auftretens im thierischen Organismus wichtig. Es findet sich in der Galle (daher der Name) und namentlich in den krystallinischen Gallensteinen, dann im Blute, im Nervenmark, im Eigelb, in sehr vielen krankhaften Ablagerungen, sogenannten Cholesteatomen. Es ist geruch- und geschmacklos, in heissem Weingeist und Aether leicht löslich, krystallisirt beim Erkalten der Lösungen in weissen perlmutterglänzenden Blättern und rhombischen Tafeln, die unter dem Mikroskop dafür sehr charakteristisch sind, schmilzt bei 137°, lässt sich im luftleeren Raume destilliren, ist entzündlich und verbrennt mit hellleuchtender Flamme; die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{81}H^{69}O^{3}$. Es liefert durch Behandlung mit Salpetersäure als Endproduct die Cholesterinsäure = HO, $C^{8}H^{4}O^{4}$. — Das Hirnfett wird zum grossen Theile von Fetten ausgemacht, worin die fetten Säuren theilweise durch Phosphorsäure vertreten sind.

4. Die Gruppe der flüchtigen Fettstoffe.

Gewinnung der flüchtigen Oele.

§ 125. Wenn starkriechende Pflanzentheile in einem Destillationsapparate mit Wasser gekocht werden, so werden als Destillat zwei Flüssigkeiten erhalten, eine wässerige und eine verhaltnissmässig nur wenig betragende ölige, welche auf ersterer schwimmt, zuweilen aber auch darin untersinkt*). Die ölige Substanz stellt das riechende Princip des Pflanzenkörpers dar; wegen ihrer Nichtmischbarkeit mit Wasser und anderweitigen fettigen Beschaffenheit wird sie Oel, und wegen ihrer Verflüch-

*) Damit eine solche Scheidung stattfinde, ist es bei manchen riechenden Substanzen nothwendig, das gewonnene wässerige Destillat zu wiederholten Malen über neue Portionen von der riechenden Substanz zu destilliren (cohobiren, daher auch der Ausdruck: Cohobation für solche wiederholte Destillation). Zuweilen wird auch dem cohobirten Destillate Kochsalz zugefügt, um dadurch die Löslichkeit des Oels im Wasser zu vermindern und den Siedepunkt zu erhöhen, und hierauf von Neuem destillirt (vergl. § 146, Anm.).

tigbarkeit flüchtiges oder auch ätherisches Oel, oder, da es bei gewöhnlicher Temperatur nicht immer flüssig ist, im Allgemeinen flüchtiger Fettstoff genannt.

Die ätherischen Oele sind nicht immer Educte.

Das durch Destillation eines Pflanzenkörpers mit Wasser gewonnene flüchtige Oel ist übrigens nicht immer ein Educt aus ersterem, zuweilen ist es auch Product der unter Vermittelung des Wassers stattfindenden Wechselwirkung zwischen gewissen in dem angewandten Material enthaltenen Stoffen, welche sonst nichts mit flüchtigen Oelen gemein haben, so z. B. das flüchtige Bittermandelöl, das flüchtige Senföl, die sogenannten Fermentole, ätherische Oele, welche sich durch Gährung aus Pflanzentheilen erzeugen, die bei unmittelbarer Destillation mit Wasser gar kein oder ein anderes ätherisches Oel liefern. Zu diesen letzteren gehören unstreitig auch die sogenannten Fuselöle, welche bei der weinigen Gährung gemengter zuckeriger Flüssigkeiten auftreten und den weinigen Producten einen je nach dem Ursprung des Gährguts verschiedenen Geruch und Geschmack ertheilen. Auch bei manchen anderen chemischen Reactionen werden Producte erzeugt, welche in ihrem allgemeinen Verhalten ätherischen Oelen nicht allein vollkommen gleichen, sondern auch zuweilen mit solchen identisch sind, die auf gewöhnlichem Wege gewonnen worden sind. So wird bei der Destillation von verdünnter Schwefelsäure mit Kleie das flüchtige Kleienöl (Furfurol = $C^{10}H^4O^4$), mit Tangen das flüchtige Tangöl (Fucusol = $C^{15}H^6O^6$), mit Farren das flüchtige Farrenöl erhalten. Salicin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt, giebt dasselbe Oel, welches die Blumen von *Spiraea Ulmaria* bei der Destillation mit Wasser liefern. Protein- und Leimsubstanzen in gleicher Weise behandelt, liefern flüchtiges Bittermandelöl. Endlich findet sich auch unter den Producten der trockenen Destillation nichtflüchtiger organischer Körper eine nicht geringe Anzahl von Körpern vor, welche durch ihre allgemeinen Verhältnisse den natürlichen flüchtigen Fettstoffen sich anreihen. Man begreift dieselben unter dem Sammelnamen flüchtige Brandöle oder pyrogene flüchtige Fettstoffe.

Allgemeine Eigenschaften der flüchtigen Oele.

§ 126. Frisch bereitet erscheinen zwar die meisten flüchtigen Oele mehr oder weniger gelblich gefärbt, sind aber im reinsten Zustande meistens farblos, doch besitzen allerdings einige eine eigenthümlich wesentliche Farbe, wie z. B. das Chamillenöl und das Schafgarbenöl, welche schön blau gefärbt sind. An der Luft färben sie sich allmälig dunkel, in Folge einer Veränderung, welche sie durch Sauerstoffabsorption erleiden, wodurch sie auch dickflüssiger werden (verharzen) und die wohlriechenden an Wohlgeruch verlieren. Sie haben sämmtlich einen ausgezeichneten Geruch, übereinstimmend mit dem der Vegetabilien, von denen sie abstammen, und einen aromatisch scharfen Geschmack. Auf Thiere und Menschen wirken sie als Reizmittel, können in grös-

Allgemeine Eigenschaften der flüchtigen Oele.

seren Dosen leicht Magenentzündung hervorrufen, sogar giftig wirken. Sie sind in Wasser wenig löslich, aber ohne Ausnahme leicht löslich in Weingeist, Aether, stärkster Essigsäure und fetten Oelen. Sie selbst nehmen Schwefel und Phosphor und überhaupt die meisten Körper auf, welche auch von fetten Oelen aufgenommen werden. Iod bringt mit manchen eine Verpuffung hervor, ebenso Brom. Sie sind schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht entzündlich und brennen mit stark russender Flamme, einige entzünden sich beim Vermischen mit rauchender Salpetersäure oder einer Mischung aus dieser und conc. Schwefelsäure. Sie sind reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, viele bestehen allein daraus (z. B. die Oele der Coniferen und Aurantiaceen), andere sind gleichzeitig sauerstoffhaltig, einige wenige schwefelhaltig (die Oele mehrer Cruciferen und Alliaceen). Die ersteren sind ohne Ausnahme leichter als Wasser, die übrigen häufig schwerer. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest, in höherer sämmtlich flüssig, in noch höherer (100 bis 200° und darüber) kommen sie in's Sieden und verdampfen unverändert, wenn die Luft nicht Zutritt hat; gegenfalls findet eine sehr rasche Sauerstoffabsorption statt, es tritt eine partielle Oxydation ein, das Oel färbt sich dunkler, und die Oxydation kann leicht bis zur Selbstentzündung sich steigern. Mit Wasser sind sie dagegen leicht destillirbar. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen flüchtigen Fettstoffe werden vorzugsweise ätherische Oele oder auch Essenzen, die starren Campher genannt.

Die rohen flüchtigen Fettstoffe sind selten homogene Substanzen, sondern, ähnlich den rohen nicht flüchtigen Fettsubstanzen, Gemenge aus verschiedenen flüchtigen Oelen, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, ebenso auch in der Zusammensetzung, letzteres jedoch nicht immer, wesentlich von einander abweichen. Manche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige flüchtige Fettstoffe trennen sich in der Kälte in einen erstarrenden (Stearoptén) und einen flüssigbleibenden (Eläoptén).

Sauerstofffreie ätherische Oele.

§ 127. Zu den natürlichen sauerstofffreien flüchtigen Fettstoffen gehören besonders die Oele der Coniferen, Aurantiaceen und Piperaceen, also das Terpentinöl, Wachholderöl, Sadebaum- und Copaivaöl, dann das Oel der Citronen-, Apfelsinen- und Pomeranzenschaalen (das Orangenblüthenöl ist sauerstoffhaltig), ferner das Cubeben- und Pfefferöl, der neutrale Gemengtheil des Nelken- und Baldrianöls, der feste Gemengtheil des Rosenöls. Sie sind, mit Ausnahme des letzteren, flüssig und von gleicher Zusammensetzung; sie enthalten nämlich in 100 Theilen 88,26 Kohlenstoff und 11,74 Wasserstoff, was in Aequiv. ausgedrückt mit der empirischen Formel C^5H^4 übereinstimmt. Die rationelle Formel entspricht aber bei einigen dem doppelten, bei anderen dem dreifachen, bei noch anderen dem vierfachen von diesen Verhältnissen. Man hat sie mit dem Collectivnamen Camphéne

bezeichnet (nicht zu verwechseln mit **Camphine**, worunter man im Handel eine Lösung von reinem Terpentinöl in starkem Weingeist, welche als Leuchtmaterial dient, versteht). Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser. Längere Zeit damit in Berührung oder wiederholt damit destillirt, setzen sie nicht selten einen krystallinischen Körper ab, welcher seiner Zusammensetzung nach als ein Hydrat des Oels sich verhält (so beim Terpentin- und Wachholderöl), und in Wasser weit löslicher ist als das Oel, woraus er entstanden. Sie sind im reinen Zustande neutral.

Mehrere Camphéne absorbiren trockenes Chlorwasserstoffgas und verbinden sich damit in bestimmten Verhältnissen theils zu krystallisirbaren, theils zu flüssigbleibenden Verbindungen, worin mit 1 Aeq. Chlorwasserstoff = HCl je nach der Art des Oels $C^{10}H^{8}$ (Citronenöl), oder $C^{15}H^{12}$ (Cubebenöl), oder $C^{20}H^{16}$ (Terpentinöl) verbunden sind, und woraus durch Destillation mit Aetzkalk die bezüglichen Kohlenwasserstoffe abgesondert erhalten werden können, doch sehr häufig mit veränderten Eigenschaften. So verhält sich der aus dem chlorwasserstoffsauren Terpentinöl (**Kind's** Campher) abgesonderte Kohlenwasserstoff gegen den polarisirten Lichtstrahl indifferent, während das natürliche Oel und ebenso die chlorwasserstoffsaure Verbindung ihn nach Links ablenkt. Das Citronenöl lenkt nach Rechts ab, die chlorwasserstoffsauren Verbindungen sind ohne Wirkung. Nicht minder sind auch die aus den chlorwasserstoffsauren Verbindungen regenerirten Kohlenwasserstoffe auch bei einem und demselben Oele, je nachdem sie aus der festen oder flüssigen Verbindung gewonnen worden, in ihren Eigenschaften verschieden. So ist der Siedepunkt des aus der festen Citronenölverbindung abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs bei 165°, der Siedepunkt des aus der flüssigen Verbindung abgeschiedenen ist 10° höher. Auch mit Brom- und Iodwasserstoff sind ähnliche Verbindungen dargestellt worden.

Verbindungen der Camphene mit Chlorwasserstoff.

§ 128. Die **sauerstoffhaltigen flüchtigen Fettstoffe** sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder flüssig oder fest (Campher). Die ersteren sind theils leichter, theils auch schwerer als Wasser (Mandelöl, Nelkenöl, Sassafrasöl). Sie bieten, was die quantitative Zusammensetzung und das chemische Verhalten anbelangt, weit mehr Mannigfaltigkeiten dar als die sauerstofffreien. Die rohen Oele, wie sie unmittelbar durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser gewonnen werden, sind meistens Gemenge aus einem sauerstofffreien Oele, gewöhnlich nach der empirischen Formel $C^{5}H^{4}$ zusammengesetzt, und einem sauerstoffhaltigen (z. B. Baldrianöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Gaulteriaöl), oder aus einem bei niederer Temperatur erstarrenden (Stearoptén) und einem nicht erstarrenden Oele (Eläoptén), welche entweder beide sauerstoffhaltig sind (wie z. B. beim Anisöl, Fenchelöl, Pfeffermünzöl), oder wovon nur der eine dieser Gemengtheile sauerstoffhaltig, der andere aber sauerstofffrei ist. So ist das Eläoptén des

Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Cubebenöls sauerstofffrei ($3\,C^5H^4$), das Stearoptén sauerstoffhaltig ($C^{16}H^{14}O$); das Stearoptén des Rosenöls besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten, das Eläoptén (der eigentliche riechende Theil) ist sauerstoffhaltig. In Betreff des chemischen Verhaltens sind sie entweder neutral, auch bei Luftzutritt sich nicht säuernd (Lavendelöl, Cajeputöl, Pfeffermünzöl, Neroliöl, Bergamottenöl), oder neutral, aber bei Luftzutritt durch Sauerstoffaufnahme allmälig in eine Säure sich umwandelnd (Bittermandelöl, Zimmtöl), oder durch Einwirkung kräftig oxydirender Agentien zu Säuren oxydirbar (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl, Römisch-Kümmelöl), oder endlich ursprünglich sauer, daher zu den aromatischen öligen Säuren gehörig (Nelkensäure, Baldriansäure, Spiraeasäure, Angelicasäure). Manche haben eine ganz eigenthümliche, den ätherischen Haliden analoge Zusammensetzung

Eigenthümliche Constitution des Gaulteria- und des Rautenöls.

(vergl. § 146), so das Gaulteriaöl, dessen wesentlicher Gemengtheil seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach mit dem spiroylsauren Methyloxyd ($C^2H^3O, C^{14}H^5O^5$) identisch ist, sich auch in der That in diese beiden näheren Bestandtheile zerlegen und daraus zusammensetzen lässt, und ausserdem merkwürdigerweise gegen Basen wie eine Säure (Gaulteriasäure) sich verhält. Nicht minder merkwürdig zeigt sich die chemische Constitution des Oeles von *Ruta graveolens*. Das rohe Oel besteht zum grösseren Theile aus einem sauerstoffhaltigen Oele, dessen Elementarzusammensetzung den Verhältnissen $C^{20}H^{20}O^2$ entspricht; seinem chemischen Verhalten nach ist es das Aldehyd der Caprinsäure ($HO, C^{20}H^{19}O^3$) und lässt sich in der That aus Fetten, worin diese letztere enthalten ist, künstlich erzeugen. Aehnlich verhält es sich noch mit mehreren anderen ätherischen Oelen, so mit dem Bittermandelöl, dem Zimmtöl und vielleicht allen an der Luft zu Säuren sich oxydirenden Oelen (vergl. § 142). *)

*) Die im Handel vorkommenden ätherischen Oele sind häufig verfälscht, und zwar entweder mit einem fetten Oele, oder mit Weingeist, oder endlich mit einem wohlfeileren ätherischen Oele. Einen Zusatz von fetten Oelen entdeckt man leicht, wenn man eine Probe von dem fraglichen Oele auf Papier erwärmt, wo dann ein Fettfleck zurückbleibt. Man kann auch das fragliche Oel mit seinem gleichen Gewichte Weingeist von 0,823 vermischen, der es vollkommen auflöst, wenn es rein ist, nicht aber, wenn fettes Oel vorhanden, ausgenommen jedoch Ricinusöl, welches in solchem Weingeist ebenfalls löslich, allein sicher durch den Fettfleck erkannt wird.

Die Verfälschung mit Weingeist lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln: *a*) Man schüttelt das Oel in einem engen Probircylinder mit Wasser, oder besser mit Kochsalzlösung. Ist nun die Menge des Weingeistes nicht unbeträchtlich, so erhält das Wasser ein milchigtes Ansehen, und das Volum des Oeles nimmt ab. *b*) Das Oel wird in eine graduirte Röhre gegossen, das Volum bestimmt und dann ein Stück geschmolzenes Chlorcalcium hineingelegt. Ist das Oel rein, so verändert es sich nicht, enthält es nur wenig Alkohol, so schwillt das Chlorcalcium an der Oberfläche auf, enthält es mehr, so zerfliesst es zuletzt darin; man bringt dann noch ein Stück hinein und vergleicht darauf das Volum des übriggebliebenen Oeles mit dem, welches zur Prüfung eingemessen worden war. Sollte übrigens die zweite Portion Chlorcalcium durch den ausgezogenen Alkohol nicht flüssig geworden sein, so hat man nur nöthig, einige Tropfen Wasser hinzuzusetzen, um ein Liquidum mit horizontaler Fläche unter dem Oele zu erhalten. *c*) Man vermischt einige Tropfen von dem flüssigen Oele, welches geprüft werden soll, mit einem klaren Oele und schüttelt sie. War das Oel rein, so entsteht ein klares Gemisch, enthielt es Weingeist, so wird es trübe.

Die Entdeckung der Verfälschung eines theuren ätherischen Oeles mit einem wohlfeilern, z. B. Terpentinöl, ist minder leicht; man kann nur den Geruch als Criterium benutzen, und auch dieser kann zuweilen täuschen, insofern als manche Oele, wenn sie längere Zeit in nicht wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt wurden, einen terpentinartigen Geruch

Die Campher im Allgemeinen und

§ 129. Die **Campher** sind weisse, fettig anzufühlende, durchscheinende oder durchsichtige krystallinische Körper, schmelzbar, im Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen, von starkem Geruch und Geschmack. Sie kommen entweder in Vegetabilien rein abgelagert vor, oder finden sich in den daraus gewonnenen ätherischen Oelen gelöst, und scheiden sich bei längerem Stehen derselben in niederer Temperatur als Stearoptène daraus aus. Unter den Camphern der ersteren Art nimmt der **japanische Campher** oder der Campher im engeren Sinne, von dem der Gattungsname hergenommen ist, bei weitem die erste Stelle unter diesen Körpern ein, einerseits wegen der Häufigkeit seines Vorkommens und seiner Anwendung, andererseits wegen des genauen Studiums, dem sein chemisches Verhalten bereits unterworfen worden ist. Er wird in grösster Menge von *Laurus Camphora* geliefert, findet sich aber auch in vielen von lippenblüthigen Pflanzen abstammenden ätherischen Oelen vor und entspricht bezüglich seiner Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{10}H^{8}O$. Er wird durch Behandlung mit Salpetersäure in **Camphersäure** $HO, C^{10}H^{7}O^{3}$, mit wasserleerer Phosphorsäure in **Camphogen** $= C^{10}H^{7}$, auch **Cymen** genannt, weil es im Römisch-Kümmelöl fertig gebildet vorkommt, verwandelt. — Der von *Dryobalanops Camphora* abstammende **Borneocampher** hat die Zusammensetzung $C^{10}H^{9}O$ und giebt mit wasserleerer Phosphorsäure das **Borneén** $= C^{10}H^{8}$, einen mit den Camphenen isomeren Kohlenwasserstoff, welcher, wie das Terpentinöl, den polarisirten Lichtstrahl nach Links ablenkt, aber in stärkerem Grade. Das Borneén kommt auch natürlich vor und führt im Handel den Namen **Campheröl** oder **flüssiger Campher von Sumatra**. Er liefert mit Chlorwasserstoff die Verbindung $C^{20}H^{16}HCl$. — Das aus dem Anis- und Fenchelöl in der Kälte sich absondernde Stearoptén, **Aniscampher**, ist ein und derselbe Körper, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{10}H^{6}O$ entspricht.

der gemeine Campher insbesondere.

Camphoride.

An diese verschiedenen Campherarten schliessen sich noch an: der **Alantcampher** oder **Helenin** aus der Wurzel von *Inula Helenium*, der **Asarcampher** oder **Asarin** aus der Wurzel von *Asarum europaeum*, der **Tabakscampher** oder **Nicotianin** aus den Blättern von *Nicotiana Tabacum*, das **Anemonin** oder **Anemonencampher** im Kraute von *Anemone Pulsatilla* u. a., das **Coumarin** in den Tonkabohnen und in *Asperula odorata*, das **Cubebin** in den Cubeben, endlich der in medicinischer Beziehung höchst wichtige **Canthаridencampher** oder **Cantharidin**, dem die Canthariden, sogenannte spanische Fliegen, ihre

erlangen, auch wenn sie ursprünglich rein waren. In neuester Zeit hat G. S. Heppe vielfache Versuche in Betreff der Nachweisung von Terpentinöl in anderen theureren ätherischen Oelen angestellt, und glaubt in dem Nitroprussidkupfer (durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst Nitroprussidnatrium [Nitro-Natrium-Eisencyanid] dargestellt) ein hierzu taugliches Reagens erkannt zu haben.

Cantharidin. blasenziehende Wirkung verdanken und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{10}H^6O^4$ entspricht. Behufs der Gewinnung desselben werden die zerstossenen Insecten mit Wasser ausgezogen, der Auszug wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Weingeist behandelt. Die weingeistige Lösung wird ebenfalls verdunstet, der Rückstand mit Aether aufgenommen und die filtrirte ätherische Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo dann das Cantharidin in Gestalt glimmerartiger Blättchen sich abscheidet, welche durch Waschen mit kaltem Weingeist von einer noch anhängenden gelben Materie befreit werden. Es ist unlöslich in Wasser, in Verbindung mit der gelben Materie wird es aber gelöst. Es ist leicht löslich in heissem Weingeist und krystallisirt daraus beim Erkalten. Aether und fette Oele nehmen es leicht auf. Von Essig- und Salzsäure wird es nicht gelöst. Es schmilzt in der Wärme und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

Schwefelhaltige ätherische Oele. § 130. Die **schwefelhaltigen ätherischen Oele**, welche, wie schon früher erwähnt, von Cruciferen, Alliaceen, einige auch von Ferulaceen abstammen, sind weit minder zahlreich als die sauerstoffhaltigen, und durch ihren scharfen, zu Thränen reizenden Geruch, ihren scharfen Geschmack und ihre flüchtige reizende Wirkung auf die Haut besonders ausgezeichnet. In Betreff ihrer Zusammensetzung stehen sie mit einander in sehr nahem Zusammenhange. Sie enthalten alle ein gemeinschaftliches Radical, Allyl (von *Allium* abgeleitet) $= C^6H^5$, welches darin bald mit Schwefel zu Allylsulfür = AllS, so im Knoblauchöl, bald mit Rhodan ($C^2NS^2 = Rh$) zu Allylrhodanür = AllRh, so im Senföl, im Meerrettigöl und im Löffelkrautöl, bald mit beiden zugleich, so im Oele von *Thlaspi arvense, Alliaria officinalis, Raphanus Raphanistrum, Synsimbrium officinale,* verbunden ist. Das ätherische Oel, welches den widerlichen Geruch der *Asa foetida* bedingt, scheint eine Verbindung von Schwefelallyl mit Schwefelwasserstoff zu sein.

Metamorphosen des Senföls. Durch Behandlung des Senföls mit Natronhydrat wird letzteres in Rhodannatrium und ersteres in Allyloxyd (AllO) verwandelt, welches ebenfalls ein ölartiger Körper ist von eigenthümlichem unangenehmen Geruche. Durch Behandlung des Knoblauchöls mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich neben Fällung von Schwefelsilber eine krystallisirbare Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, woraus ebenfalls Allyloxyd isolirt werden kann. Wird das Senföl anstatt mit Natronhydrat mit Einfach-Schwefelkalium behandelt, so geht letzteres in Rhodankalium, ersteres in Knoblauchöl (Allylsulfür) über.

Lässt man in einem Destillirapparat Iodphosphor (PI^2) auf Glycerin einwirken, so findet eine heftige Reaction statt, als deren Resultat nebst anderen Producten auch eine grosse Menge eines eigenthümlichen flüchtigen öligen Körpers auftritt, welcher

von dem Entdecker (Berthelot) Iodpropylén genannt wurde, sich aber späterhin als Allyliodür herausstellte. In der That ist es auch Zinin gelungen, aus diesem also gewonnenen Iodallyl Senföl herzustellen, indem er es mit einer weingeistigen Lösung von Rhodankalium der Destillation unterwarf, nämlich $C^6H^5I + C^2NS^2, K = KI + C^6H^5, C^2NS^2$. Lässt man Iodallyl auf oxalsaures Silberoxyd einwirken, so entstehen Iodsilber und oxalsaures Allyloxyd, das durch Ammoniak in Oxamid und die Verbindung $C^6H^6O^2$ zerfällt, welche zum Allyl sich verhält wie der Weingeist zum Aethyl, oder, mit anderen Worten, es ist der Alkohol der Allylgruppe (Hoffmann). Das Acrolein (S. 206) ist das Aldehyd (§ 152), die Acrylsäure (S. 206) ist die Säure (§ 152) dieser Gruppe. Künstliche Erzeugung von Senföl.

Wird Senföl in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit mit dem 3—4fachen Volum wässerigen Ammoniaks stehen gelassen, so findet eine wechselseitige Durchdringung statt, und es entsteht ein mit Allylrhodanür gepaartes Ammoniak, Allylrhodanür-Ammoniak = (AllRh) Ak oder $(C^6H^5, C^2NS^2)NH^3$, welches auch die Namen Thiosinammin und Rhodallin erhalten hat. Es krystallisirt in glänzenden, geruchlosen Krystallen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, bei 70° schmelzen und bei 200° ein scharfes alkalisches Oel entwickeln, während Kohle zurückbleibt. Es besitzt nur schwache alkalische Eigenschaften. — Durch Behandlung mit feuchtem Bleioxydhydrat werden dem Rhodallin aller Schwefel und 2 Aeq. Wasserstoff entzogen, und es entsteht ein anderer basischer Körper, das Sinammin = $C^8H^6N^2$ oder (C^6H^3, C^2N) Ak. Behandelt man Senföl mit Bleioxyd oder Baryumoxydhydrat, so entsteht unter Bildung von Schwefelmetall und kohlensaurem Salze Sinapolin, dessen empirische Formel den Verhältnissen $C^{14}H^{12}N^2O^2$ entspricht. Es ist eine sehr kräftige Basis. Rhodallin. Sinammin. Sinapolin.

Das Knoblauchöl (Allylsulfür) bildet mit mehreren Schwefelmetallen eigenthümliche Doppelsulfurete, so mit Schwefelplatin das Allyl-Platinsulfuret = AllS, PtS^2, mit Schwefelquecksilber das Allyl-Quecksilbersulfuret = AllS 2HgS, u. m. a.

§ 131. Wenn nicht flüchtige organische Stoffe bei Ausschluss der Luft der trockenen Destillation unterworfen werden, so entstehen, wie bereits angeführt, unter vielen anderen auch Producte, welche rücksichtlich ihres allgemeinen Verhaltens den flüchtigen Fettstoffen sich anreihen. Die rohen Brandöle, d. h. die unmittelbaren öligen Destillationsproducte, sind sehr gemengte Substanzen von mehr oder weniger dicklicher Consistenz, mehrentheils brauner Farbe und unangenehmem Geruche, alkalischer oder saurer Reaction, je nachdem das Material reich oder arm an Stickstoff war. Die Ursache der alkalischen Reaction ist beigemengtes kohlensaures oder gepaartes Ammoniak, die der sauren beigemengte Brandöle.

Essigsäure. Man nennt die rohen Brandöle gewöhnlich Theere. Einige solcher Theere werden in der Medicin, besonders in der Veterinärpraxis, angewandt und in Apotheken vorräthig gehalten, nämlich:

Ziegelöl. Das sogenannte Ziegelöl (*Oleum Laterum*) oder Philosophenöl (*Oleum Philosophorum*), durch Destillation nicht flüchtiger fetter Oele erhalten, indem man damit Ziegelmehl tränkt und das Gemisch der Destillation unterwirft. Es ist ein braunes, etwas dickflüss'ges, stinkendes Oel von saurer Reaction, enthält als eigenthümliche Gemengtheile Oelsäure, Margarinsäure, Brenzölsäure, Acrolein und ausserdem kleine Mengen von den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation stickstofffreier organischer Körper.

Thieröl. Das sogenannte stinkende Thieröl (*Oleum animale s. Cornu Cervi foetidum*), durch trockene Destillation des Hirschhorns und anderer thierischer Substanzen, als Knochen, Fleisch, Blut u. dgl. gewonnen. Es ist eine sehr brandharzreiche, daher dickflüssige, braunschwarze Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruche und stark alkalischer Reaction.

Holztheer. Der Holztheer (*Oleum Ligni empyreumaticum*, *Resina Pini empyreumatica liquida*, auch kurzweg *Pix liquida*), wird neben Holzsäure bei der trockenen Destillation des Holzes von *Pinus sylvestris*, *Abies excelsa*, *Fagus sylvatica* u. a. erhalten. Es ist eine schwarzbraune, dickölige, zähe, fadenziehende Flüssigkeit von saurer Reaction, widerlichem empyreumatischem Geruche, ekelhaft scharf bitterem, brenzlichem, lang andauerndem Geschmacke, schwerer als Wasser, darin wenig löslich, doch leicht mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen mischbar, verbrennlich.

Braunkohlentheer. Der Braunkohlentheer (*Oleum empyreumaticum Ligni fossilis*), ein schwarzbraunes, dickes Oel von Butterconsistenz, eigenthümlichem, brenzlichem Geruch und schwach alkalischer Reaction, welches durch trockene Destillation der Braunkohlen gewonnen wird.

Aetherische Brandöle. Bei der Rectification zerfallen die Theere zunächst in Brandharze, welche in dem Destillationsgefässe zurückbleiben, und in ätherische Brandöle, welche überdestilliren. Diese sind farblos oder wenig gelblich gefärbt, von weniger unangenehmem Geruche als die Theere, leicht entzündlich, absorbiren bei Luftzutritt mehr oder weniger rasch Sauerstoff und färben sich gelbbraun, endlich wohl auch schwarz. Sie sind ebenfalls mehr oder weniger gemengte Substanzen. Es gehören z. B. dahin das ätherische Bernsteinöl, das ätherische Steinkohlenöl, das ätherische Thieröl (*Oleum animale aethereum s. Dippelii*), das in neuerer Zeit durch Destillation bituminöser Schiefer dargestellte sogenannte Mineralöl (wegen seiner Anwendung als Leuchtmaterial auch Photogén genannt) und Solaröl (von ersterem zunächst durch ein höheres spec.

Gew. unterschieden), ferner das ätherische Asphaltöl oder Petrolén, welches mit dem an vielen Orten aus der Erde hervorquellenden Stein- oder Bergöl, dessen Siedepunkt (71—130°) weit niedriger ist als der des Petroléns (280°), nicht zu verwechseln ist.

Das soeben erwähnte Stein- oder Bergöl (*Oleum Petrae s. Petroleum*), auch Bergnaphtha genannt, ist wahrscheinlich ein Product des Processes, welcher bei der Bildung der Steinkohlen thätig war und an solchen Stellen durch die Wärme der durch vulkanische Ursachen erhitzten Lager in die darüber liegenden kälteren Erdschichten, aus welchen es erhalten wird, hinaufgetrieben worden ist. In ausserordentlicher Menge findet es sich in Persien vor, besonders an der nordwestlichen Seite des caspischen Meeres, bei Baku; doch findet es sich auch in Europa in den Herzogthümern Parma (bei Amiano) und Piacenza (am Monte Ciaro), in der Schweiz, in der Auvergne, in Baiern (bei Tegernsee) u. s. w. An allen diesen Orten quillt es mehrentheils gleichzeitig mit Wasser hervor. Das pers. Steinöl ist farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt, besitzt ein spec. G. = 0,753 und siedet noch unter 80° C. Das europäische Steinöl ist gelb, röthlich gelb oder wohl auch gelbroth, in's Bläuliche schimmernd, hat ein spec. Gew. zwischen 0,840 und 0,900 und einen Siedepunkt bis + 130° und wohl auch darüber. Durch Destillation mit Wasser wird die eine und die andere Sorte farblos erhalten, rectificirtes Steinöl (*Petroleum rectificatum*); es ist aber auch dieses keineswegs ein homogener Körper, sondern ein Gemeng aus mehreren im spec. Gewicht und Siedepunkt von einander verschiedenen, in der Zusammensetzung aber übereinstimmenden Oelen. Diese letztere entspricht nämlich bei allen Bergölsorten nach geschehener Rectification mit Wasser und darauf folgender vollständiger Entwässerung mittelst Chlorcalcium der empirischen Formel CH (Hess). Das rectificirte Bergöl ist farblos, von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, in höchst rectificirtem Weingeiste wenig löslich, mit wasserfreiem Weingeiste und Aether in allen Verhältnissen mischbar, ebenso auch mit fetten und ätherischen Oelen. Schwefel und Phosphor werden davon in geringer Menge gelöst, concentrirte Schwefelsäure und ebenso Salpetersäure wirken nicht darauf ein, wodurch eine Verfälschung mit Terpentinöl leicht zu entdecken. Ganz besonders ist aber das rectificirte Steinöl vor vielen flüssigen Kohlenwasserstoffen durch seine grosse Luftbeständigkeit ausgezeichnet. So fand Saussure, dass es, nachdem es sechs Jahre mit einer abgemessenen Portion Sauerstoffgases eingeschlossen gewesen war, nicht mehr als 9½ % seines Volums davon aufgenommen hatte. Daher auch die Anwendung desselben zur Aufbewahrung von leicht oxydabelen Metallen (Kalium, Natrium, Lithium).

Steinöl.

Rectificirtes Steinöl.

§ 132. Durch eine fractionirte Destillation der gemengten ätherischen Brandöle, starke Abkühlung der Destillate oder suc-

Homogene Brandöle. cessive Behandlung mit Alkalien und Säuren ist es gelungen, aus mehreren derselben verschiedene homogene Producte abzuscheiden, von denen mehrere Gegenstände sehr ausführlicher und in ihren Resultaten höchst interessanter Untersuchungen gewesen sind, so unter andern das Paraffin, Naphthalin = $C^{20}H^8$, das Phenol, auch Carbolsäure = $C^{12}H^6O^2$ genannt, und das Benzin = $C^{12}H^6$ (vergl. § 181). Diese homogenen pyrogenen flüchtigen Fettstoffe sind theils flüssig (Eupion, Benzin, Phenol, Creosot, Capnomor), theils fest (Paraffin, Naphthalin), theils sauerstofffrei (Eupion, Benzin, Paraffin, Naphthalin), theils sauerstoffhaltig (Creosot, Phenol), theils neutral (die Sauerstofffreien), theils sauer (Phenol, daher auch Carbolsäure genannt), theils alkalisch, dann stickstoffhaltig, wie z. B. das Petinin oder Butylamin = $C^{18}H^{11}N$, welches einen wesentlichen Gemengtheil des ätherischen Thieröls bildet, ferner das Anilin oder Phenylamin = $C^{12}H^7N$, das Leukolin oder Chinolin = $C^{18}H^7N$.

Creosot. Von den oben genannten Producten der trockenen Destillation ist in arzneilicher Beziehung das Creosot besonders von Interesse. Es wurde zuerst von Reichenbach als Bestandtheil des Buchenholztheers erkannt und wird gegenwärtig noch nach dessen hierzu gegebener Anweisung aus diesem Material dargestellt. Eine kupferne Destillirblase mit Helm (vergl. E. Simmon in Poggend. Ann. Bd. 32, S. 119) wird zum dritten Theile mit Buchenholztheer gefüllt und dieser einer fractionirten Destillation unterworfen. Erst wenn bei verstärktem Feuer eine höchst saure Flüssigkeit übergeht, die beim Vermischen mit Wasser ein schweres Oel fallen lässt, wird das Destillat gesammelt, dieses dann nach vorgängiger Neutralisation mit kohlensaurem Kali rectificirt, hierbei aber das in Wasser untersinkende Oel für sich aufgefangen, in Aetzkalilauge von 1,120 spec. Gew. gelöst, das sich auf der Oberfläche abscheidende leichte Oel (Eupion) getrennt, die alkalische Flüssigkeit abermals der Destillation unterworfen, so lange, als noch mit dem Wasser Oel übergeht, und endlich, wenn letzteres nicht mehr stattfindet, Schwefelsäure zugefügt und weiter destillirt, worauf das durch die Schwefelsäure aus der Verbindung mit Kali abgeschiedene Creosot übergeht. Es ist jedoch noch nicht vollkommen rein, sondern immer noch mit nicht ganz unbeträchtlichen Mengen empyreumatischer Producte anderer Art vermischt. Um es vollkommen rein zu haben, muss es wiederholt in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung erst für sich, dann mit Schwefelsäure destillirt werden, bis es endlich in Kalilauge und Essigsäure von 60 % Säuregehalt ohne Rückstand aufgenommen wird. Hierauf wird es, um das Wasser zu entfernen, für sich aus einer Glasretorte destillirt, wobei man die zuerst übergehenden Oeltheile bei Seite setzt und nur das constant bei + 203° C. übergehende Oel für sich auffängt.

Das Creosot ist eine farblose, klare, ölige, vollkommen neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, an geräuchertes Fleisch erinnerndem Geruch, äusserst scharfem und beissendem Geschmack und starkem Lichtbrechungsvermögen. Das spec. Gew. schwankt zwischen 1,04 und 1,07. Es wird bei — 27° noch nicht fest, siedet bei + 203° C. und destillirt zum grössten Theile unverändert über. An der Luft färbt es sich allmälig etwas bräunlich. Die Zusammensetzung entspricht sehr nahe den Verhältnissen $C^{14}H^{8}O^{2}$. Es ist wenig in Wasser löslich, nimmt aber selbst gegen 10 % Wasser auf, ohne seine Klarheit zu verlieren, ist in allen Verhältnissen mit Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, ätherischem Oele mischbar, löst Phosphor, Schwefel, organische Säuren, Fettsubstanzen, Harze, organische Farbestoffe auf. Es macht Eiweisslösung, ebenso auch Blut coaguliren und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, organische Substanzen vor Fäulniss zu bewahren, daher auch der Name, welcher soviel als Fleisch conservirendes Mittel bedeutet. Eigenschaften des Creosots.

Das Creosot des Handels ist nicht selten zum Theil von einem andern Körper ausgemacht, welcher in vielen Beziehungen dem Creosot gleicht, in andern aber doch wesentlich davon abweicht. Es ist diess der Körper, welcher weiter oben mit dem Namen Phenol und Carbolsäure bezeichnet wurde und aus dem bei der Bereitung von Leuchtgas (daher auch der vom griechischen Worte *φαίνω*, ich beleuchte, abgeleitete Name) erzeugten Steinkohlentheere in ähnlicher Weise wie das Creosot aus dem Buchenholztheer gewonnen wird. Es findet sich aber auch in geringer Menge präformirt vor im Harn der Menschen, Kühe und Pferde und, wie Wöhler nachgewiesen, im Castoreum, dessen eigenthümlichen Geruch es wesentlich bedingt. Das von Laurent (vergl. Liebig's Ann. Bd. 43, S. 200) zur Darstellung des Phenols aus dem Steinkohlentheer befolgte Verfahren besteht im Wesentlichen in Folgendem: Das Steinkohlentheeröl wird einer fractionirten Destillation unterworfen und die bei einer Temperatur zwischen 150 und 200° übergehenden Antheile für sich aufgefangen. Dieses Oel wird mit concentrirter Kalilauge versetzt, wodurch es sich in einen weissen Krystallbrei verwandelt. Man löst diesen Brei in heissem Wasser auf, entfernt das sich abscheidende Oel, neutralisirt die wässerige alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, wäscht das sich in Gestalt eines Oels abscheidende Phenol mit wenig Wasser, digerirt es über Chlorcalcium, rectificirt es nochmals, kühlt es in einer verschlossenen Flasche allmälig bis auf — 10° ab und giesst den flüssig gebliebenen Theil von dem auskrystallisirten reinen Phenol ab. Die Krystalle müssen vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrt werden, gegenfalls sie Feuchtigkeit anziehen und schnell zerfliessen. Phenol oder Carbolsäure

Das vollkommen entwässerte Phenol bildet bei gewöhnlicher Temperatur farblose Nadeln, welche bei 34° schmelzen, durch

Eigenschaften des Phenols.

die geringste Spur von Feuchtigkeit aber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig werden. Zwischen 185 und 187° kommt es in's Kochen. Es besitzt ein spec. Gew. = 1,065, riecht eigenthümlich, rauchartig, hat einen brennenden, ätzenden Geschmack, macht auf der Haut weisse Flecke, die bald roth werden und sich in einigen Tagen abschuppen. Es ist in 20 Th. Wasser von 20°, leichter in Essigsäure löslich, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Die wässerige Lösung röthet nicht Lackmus, coagulirt Eiweiss und hemmt, wie Creosot, die Fäulniss. Wird ein Fichtenspahn in die wässerige Lösung, dann in Salzsäure getaucht und in die Sonne gelegt, so färbt er sich blau oder violett. — Das Phenol verbindet sich einer Säure ähnlich mit den basischen Oxyden unter Austritt von 1 Aequiv. Wasserelementen, daher auch die demselben beigelegten Namen Carbolsäure- und Phenylsäurehydrat oder auch Phenyloxydhydrat. Andererseits verhält es sich auch einem Alkohol ähnlich, daher die von einigen Chemikern gebrauchte Benennung Phenylalkohol. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^{12}H^6O^2$, was, wenn es als Säurehydrat betrachtet wird, die rationelle Formel $HO, C^{12}H^5O$ giebt. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Phenol gelöst. Wird Wasser zu der frisch bereiteten Lösung zugefügt, so scheidet sich das Phenol unverändert wieder ab; hat man aber jene Lösung längere Zeit, etwa 24 Stunden, stehen gelassen, so findet diese Scheidung nicht mehr statt, es ist eine der Aetherschwefelsäure (vgl. u.) entsprechende Phenolschwefelsäure entstanden. Wird nun die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, darauf filtrirt und zu dem Filtrat Eisenchloridlösung zugefügt, so färbt sich das Gemisch schön blau. Diese Erscheinung tritt beim reinen Creosot nicht ein, giebt also ein Mittel an die Hand, es vom Phenol zu unterscheiden und darauf zu prüfen.

Synonyme desselben.

Wie man es vom Creosot unterscheidet.

Phenol anhaltend mit einem Uebermaass von Salpetersäure gekocht, verliert 3 Aequiv. Wasserstoff, welche mit Sauerstoff aus der Salpetersäure zu Wasser sich vereinigen, während an dessen Stelle 3 Aequiv. NO^4 in die Verbindung eintreten, nämlich:

$$C^{12}H^6O^2 + 3NO^5 = 3HO + C^{12}H^3(NO^4)^3O^2.$$

Dieser neue Körper, Trinitrophenol- oder auch Trinitrocarbolsäure genannt, ist identisch mit der längst bekannten Pikrinsäure oder Nitropikrinsäure, welcher Name vom griechischen Worte *πικρόν*, bitter, abgeleitet ist, wegen des bitteren Geschmacks, welcher dieser Säure und ihren Salzen eigenthümlich ist. Gleichbedeutende Namen desselben Körpers sind unter andern ausserdem noch: Welter's Bitter, Kohlenstickstoffsäure, Carbazotsäure, Chrysolepinsäure.

Pikrinsäure.

Die Pikrinsäure entsteht ausser in dem erwähnten Falle noch in vielen andern Fällen, so bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin, Phlorhizin, Seide, Indigo, Aloë, Benzoë- und andere Harze. Sie wird als Reagens für Kalisalze benutzt, auch ist die Verbindung derselben mit Kali, das pikrinsaure Kali, zu wiederholten Malen als fieberwidriges Mittel empfohlen worden. Vorkommenden Falls kann sie am schnellsten und am reinsten mittelst Salicins dargestellt werden. Man übergiesst in

Bereitung der Pikrinsäure.

einer geräumigen Kochflasche (Setzkolben) 1 Th. Salicin mit 9 Th. Salpetersäure von 1,36, erwärmt die Flasche im Sandbade, bis die Entwickelung von rothen Dämpfen beginnt, stellt sie hierauf auf etwas warmen Sand unter einem gutziehenden Schornsteine, bis die heftige Einwirkung nachgelassen, und lässt diese endlich in heissem Sandbade sich vollenden. Wenn keine Entwickelung rother Dämpfe mehr stattfindet, lässt man erkalten. Ein Theil der Pikrinsäure scheidet sich nun in hellgelben schuppigen oder abgeplatteten nadelförmigen Krystallen aus, welche man mittelst eines Trichters, dessen untere Oeffnung lose mit einem Glasstöpsel verschlossen ist, von der sauren Mutterlauge trennt und nach Abfluss der Flüssigkeit behufs vollständiger Austrocknung auf einen gut ausgetrockneten Dachziegel ausbreitet. Die saure Mutterlauge lässt bei der Neutralisation mit kohlensaurem Kali pikrinsaures Kali in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers fallen. Das pikrinsalpetersaure Kali ist KO, $C^{12}H^2N^3O^{13}$, die Pikrinsalpetersäure folglich HO, $C^{12}H^2N^3O^{13}$, und deren rationelle Formel entweder HO + $C^{12}H^2(NO^4)^2$, NO^5, oder HO + $C^{12}H^2(NO^4)^3$, O (vergl. § 200). Nach der ersten Formel würde die Pikrinsäure eine gepaarte Salpetersäure, nach der zweiten Phenylsäure, worin 3 Aequiv. Wasserstoff durch $3NO^4$ substituirt sind, sein.

Die Pikrinsäure ist in Wasser wenig, in Weingeist und Aether leicht löslich; die Lösung ist gelb, schmeckt bitter und röthet Lackmus. Die Salze sind gelb, krystallisirbar und verpuffen beim Erhitzen. Das Kalisalz bedarf über 250 Th. Wasser zur Lösung, daher auch die Anwendung einer weingeistigen Pikrinsäurelösung als Reagens auf Kalisalze. Technisch wird die Pikrinsäure in der Seide- und Wollefärberei angewandt. Eine Auflösung von pikrinsalpetersaurem Natron giebt mit indigblauschwefelsaurem Kali (Indigcarmin) und der erforderlichen Menge Gummi eine schöne grüne Tinte. *Grüne Tinte.*

5. Die Gruppe der Harze und Kautschukstoffe.

Vorkommen der Harze.

§ 133. Die **Harze** sind organische Producte, welche ebenfalls fast ausschliesslich aus dem Pflanzenreiche abstammen und höchst wahrscheinlich in den häufigsten Fällen aus einer Entmischung ätherischer Oele durch den atmosphärischen Sauerstoff hervorgehen. Sie fliessen entweder in ätherischem Oele gelöst aus der Rinde der Bäume und Sträucher hervor und erhärten an der Luft, oder sie sind, dem Campher ähnlich, in dem Innern der Stämme und Wurzelstöcke abgelagert. Aus Pflanzentheilen, worin sie sich nicht in grösseren Ansammlungen vorfinden, werden sie nach vorgängiger Erschöpfung dieser Theile mit kaltem Wasser durch starken Weingeist ausgezogen. Eine Ausnahme von diesem Vorkommen bildet der Bernstein, welcher, zwar ebenfalls von Pflanzen (urweltlichen Coniferen) abstammend, zur Zeit nur fossil oder als Auswürfling des Meeres, besonders der Ostsee, vorkommt.

Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde (Hartharze, z. B. Fichtenharz, Mastix, Sandarak, Copal, Bernstein), oder weich und biegsam (Weichharze, z. B. Asafötida, Galbanum, Sagapen), in der Wärme meistens ohne Zersetzung schmelzbar, aber niemals ohne Zersetzung verdampfbar, entzünd-

Allgemeine Eigenschaften der Harze.

lich und mit heller russender Flamme verbrennlich. Sie schwimmen auf Wasser, sind darin unlöslich, mehrentheils löslich in starkem Weingeiste, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Aether theils löslich, theils nicht, ebenso in ätherischen und fetten Oelen. Viele derartige Lösungen von Hartharzen in Weingeist, Terpentinöl, Leinöl stellen die verschiedenen Harzfirnisse dar, welche je nach der Art des angewandten Harzes oder des Lösungsmittels unterschieden werden. Manche Harze sind erst nach einer vorgängigen Schmelzung dem einen oder dem andern Lösungsmittel zugänglich, so der Copal und der Bernstein. — Mit den Alkalien gehen manche Harze seifenartige Verbindungen ein, welche wie die eigentlichen Seifen mit Wasser schäumen, aber durch Kochsalz nicht abgeschieden werden, wohl aber in wässeriger Lösung mit Erd- und Metallsalzen zusammengebracht in ähnlicher Weise, wie die eigentlichen Seifen zersetzt werden. Von den hierbei entstehenden unlöslichen Harzseifen sind viele in Weingeist und ätherischen Oelen löslich. Manche von diesen Lösungen lassen sich als Firniss benutzen. — Viele Harze können mit Schwefel und auch mit Fetten zusammengeschmolzen werden; durch concentrirte Mineralsäuren werden sie in der Kälte gelöst, in der Wärme zersetzt; Salpetersäure ruft mit manchen derselben eigenthümlichen Verbindungen hervor, so mit den Weichharzen die Styphninsäure.

Die natürlichen Harze sind nicht homogen.

§ 134. Die natürlichen Harze sind keine homogenen Körper, sondern Gemenge aus mehreren Harzen, welche unter sich in ihren besonderen Eigenthümlichkeiten, besonders in Betreff der Auflöslichkeit und Nichtauflöslichkeit in gewissen Lösungsmitteln (Aether, Weingeist, Chloroform, Terpentinöl, kohlensaures und säurefreies Kali), verschieden sind. Nicht selten enthalten sie auch nichtharzige Einmengungen, denen sie besondere Färbung, Geschmack, Geruch und theilweise Auflöslichkeit in Wasser verdanken. Besonders reich an solchen Einmengungen sind die sogenannten Gummiharze oder Schleimharze (Ammoniak, Galbanum, Euphorbium, Gummigutt, Myrrhe, Weihrauch, Scammonium). Die Balsame sind mehrentheils Gemenge aus Harz und vielem ätherischen Oele (Terpentin, Copaivabalsam, Meccabalsam). Der Perubalsam und ebenso der flüssige Storax dagegen sind complicirte Gemenge eigenthümlicher Art, welche bei der Destillation mit Wasser kein oder doch nur sehr wenig ätherisches Oel liefern. — Die reinen Harze, besonders die in häufigster Menge vorkommenden, sind meistens geschmack- und geruchlos und ohne besondere Wirkung auf den Thierkörper. Wo dies nicht der Fall ist, rührt es gewöhnlich von einem Rückhalt an ätherischem Oele oder anderweitigen Einmengungen her. Indess giebt es auch Harze, welche, ohne ätherisches Oel zu enthalten, durch einen besondern scharfen Geschmack oder eine drastische Wirksamkeit specifisch charakterisirt sind, wie z. B.

das Euphorbiumharz, das Guttiharz, das Jalappen- und Scammoniumharz. Gewöhnlich sind die Harze farblos oder wenig gelblich oder bräunlich, einige aber doch auch eigenthümlich gefärbt, so das Guajak- und Guttiharz, das sogenannte Drachenblut, die Harze der Rhabarberwurzel (Erythroretin und Phäoretin, d. h. Rothharz und Braunharz), der harzige Farbestoff der Wurzel von *Anchusa tinctoria*, das Anchusin oder Alkannaroth u. a. Sie sind meistens amorph, einige aber auch krystallisirbar, so das saure Harz des Fichtenharzes, die Sylvinsäure.

Die reinen Harze bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ersterer ist, wie in den ätherischen Oelen, vorherrschend, und letzterer in geringster Menge vorhanden, so dass er lange nicht zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Wasserstoff ausreicht. Von den gemengten Harzen enthalten wohl einige auch Stickstoff und Schwefel (Stinkasand). Rücksichtlich der quantitaven Zusammensetzung sind bis jetzt wenige Harze untersucht, wo aber dies geschehen, hat man die Zusammensetzung häufig in sehr einfacher Beziehung zu der Zusammensetzung des gleichzeitig vorkommenden ätherischen Oels stehend gefunden. Es ist zu den Elementen des Oels eine gewisse Quantität Sauerstoff getreten, und gleichzeitig ein Theil des Wasserstoffs in Form von Wasser ausgetreten, dieses aber mit dem entstandenen sauren Harze als Hydratwasser verbunden geblieben, so mit den verschiedenen isomeren Harzen des Terpentins, der Sylvin-, Pinin- und Pimarsäure, deren Zusammensetzung der Formel $HO, C^{40}H^{29}O^{3}$ entspricht. Zusammensetzung der Harze.

§ 135. In Betreff des chemischen Verhaltens bieten die Harze ebenfalls manche Verschiedenheiten dar; einige sind entschieden sauer (die Harze des Terpentins, des Copaivabalsams), röthen in weingeistiger Lösung Lackmuspapier, treiben aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und verbinden sich mit den Basen entweder unmittelbar oder durch Wechselzersetzung zu Salzen, sogenannte Harzseifen bildend; andere zeigen ein solches Verhalten nur in geringem Grade (die Harze des Gummilacks, welche sich in wässerigen Lösungen von kohlensauren Alkalien, Borax, lösen, ohne die Säuren auszutreiben, sogenannte Wasserfirnisse, wovon man besonders in der Hutmacherei Anwendung macht, liefernd); noch andere verhalten sich vollkommen neutral, z. B. die Harze des Copals. Manche Harze sind gepaarte Verbindungen ganz eigenthümlicher Art, so das als Arzneimittel wichtige Jalappenharz, welches zunächst in einen in Aether löslichen und einen in Aether unlöslichen Gemengtheil trennbar ist. Das in Aether unlösliche Jalappenharz wird Jalapin oder auch Rhodeoretin (wegen der rothen Färbung durch conc. Schwefelsäure) genannt. Durch Kochen mit starken Basen geht aber dieses vorher in Wasser unlösliche Harz unter Aufnahme von Wasserelementen in eine in Wasser lösliche Säure, Rhodeo- Chemisches Verhalten.

Jalappenharz.

retinsäure, über, welche ihrerseits durch Behandlung mit Mineralsäuren und ebenso durch Einwirkung von Gährungserregern, z. B. Emulsin, abermals unter Aufnahme von Wasser in Zucker und eine zweite Säure von minder complexer Zusammensetzung, die Rhodeoretinolsäure, sich spaltet. Durch Salpetersäure wird diese zu Kleesäure, und eine mit der Brenzölsäure isomere, wenn nicht identische Säure, die Ipomsäure (von einem der Gattungsnamen der Jalappenpflanze, *Ipomea purga*, abgeleitet), oxydirt.

Producte der trockenen Destillation der Harze.

§ 136. Der trockenen Destillation unterworfen, werden die Harze zersetzt, liefern viel brennbares Gas, daher auch die Verwendung der geringwerthigen zur Darstellung von Leuchtgas, und mannigfaltige brandölige Producte, deren Verschiedenheit theils durch die Dauer und die Höhe der Erhitzung, theils durch die besondere Art des angewandten Harzes bedingt wird. So liefert das Fichtenharz mehr als ein Drittel seines Gewichts an flüssigem Destillate, sogenanntes Harzöl, ein Gemeng aus verschiedenen, im abgesonderten Zustande theils flüssigen, theils festen Kohlenwasserstoffen, deren Siedpunkt zwischen 108 und 240° liegt. Durch eine fractionirte Destillation kann dieses Gemenge in einen flüchtigeren Theil, welcher zu ähnlichen Zwecken wie das Terpentinöl sich verwenden lässt, und einen minder flüchtigen getrennt werden. Das Benzoëharz, das Harz des Tolubalsams, des Drachenblutbaums liefern unter mehreren anderen Producten auch einen besondern öligen Kohlenwasserstoff, welcher, obwohl je nach seiner Abstammung mit besondern Namen (Benzoin, Toluin, Drakyl) belegt, identisch ist $= C^{14}H^{8}$. Wird die Destillation nicht bis zur Verkohlung des Rückstandes gesteigert, sondern nur so lange unterhalten, als noch verhältnissmässig dünnflüssige Producte übergehen, so gehört der Rückstand zu den harzigen Körpern, welche man Brandharze nennt. Das sogenannte Bernsteincolophonium, dessen man sich zur Darstellung des Bernsteinfirnisses bedient, ist ein derartiges Brandharz. Im Allgemeinen nennt man aber auch Brandharze die schwarzbraunen pechähnlichen Massen, welche bei der Destillation der Theere (S. 216) zurückbleiben, nachdem alles Brandöl überdestillirt ist. Es sind sehr complicirte Gemenge von sehr verschiedenen Stoffen, welche nur höchst unvollkommen von einander geschieden werden können, und reagiren entweder sauer oder alkalisch, je nach der Art des Theeres, von dem sie abstammen. Das sogenannte Schwarzpech (Schusterpech, Schiffspech) ist ein Gemenge aus unverändertem Fichtenharz und saurem Brandharz, und wird aus dem Rückstande von der Destillation des Pechtheers, behufs der Gewinnung des Pechöls, bereitet, indem man diesen in eisernen Kesseln abdampft, bis er so dick geworden, dass er beim Erkalten erstarrt. — Der Asphalt (Judenpech, wegen seines Vorkommens in Judäa) ist das saure Brand-

harz des Bergtheers, kommt aber auch in grosser Menge und an sehr vielen Orten natürlich vor; es wird als braunschwarze Farbe in der Oelmalerei, zum Deckgrund für Kupferstecher, zum Korn für *Aqua tinta,* als Zusatz zum schwarzen Lack und in grosser Menge, besonders die geringeren Sorten, zur Darstellung von sogenanntem Asphaltcement zur Bedachung der Häuser und zur Strassenpflasterung benutzt.

§ 137. An die Harze schliessen sich die Kautschukkörper an, indem sie mit diesen ein ähnliches Vorkommen, ähnliche Lösungsmittel, dieselbe Nichtflüchtigkeit und dasselbe Verhalten beim Erhitzen haben, doch aber in anderer Beziehung manche Eigenthümlichkeiten darbieten. Sie finden sich in den Milchsäften gewisser Pflanzen, namentlich der Euphorbiaceen, Urticeen, Apocyneen, unter der Form von Kügelchen emulsionsartig aufgeschwemmt. Im vollkommen reinen Zustande sind sie farblos, fest und entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen ausserordentlich elastisch. Einmal zusammengeballt und fest geworden, lassen sie sich nicht mehr in Wasser fein zertheilen. Sie sind amorph, neutral, geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, darin und in Weingeist unlöslich, durch ätzende saure und alkalische Gase unangreifbar, löslich in vollkommen reinem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und flüchtigen Brandölen, enthalten als Bestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff in den Gewichtsverhältnissen von 48 : 7, schmelzen bei 120—125° und bilden dann eine schmierige, äusserst zähe Masse, die nur nach längerer Zeit wieder fest wird. In höherer Wärme erleiden sie eine weitergehende Veränderung, fangen bei Annäherung eines brennenden Körpers leicht Feuer und brennen dann mit gelber stark russender Flamme fort. Der trockenen Destillation unterworfen, liefern sie sehr viel flüchtiges Brandöl, welches ein Gemeng aus mehreren durch fractionirte Destillation theilweise von einander trennbaren besonderen Oelen ist, welche die Namen Kautschén (siedet bei + 140°), Kautschin (siedet bei 171°), Heveén (siedet bei 315°) u. s. w. erhalten haben. Kautschuk.

Am bekanntesten unter den Kautschukkörpern rücksichtlich der Häufigkeit des Vorkommens und der mannigfaltigen technischen Anwendung sind der gemeine Kautschuk, gewöhnlich *Gummi elasticum,* und die Gutta Percha. Ersteres wird besonders von *Siphonia elastica* (in Südamerika), letztere von *Isonandra Gutta* (in Malakka, Borneo) geliefert. Durch innige Vermischung mit Schwefel erhalten sie manche nützliche Modificationen ihrer ursprünglichen Eigenthümlichkeiten, und heissen dann vulcanisirt. Sie haben in diesem Zustande die Eigenschaft, auch in der Kälte biegsam und elastisch zu bleiben und fernerhin nicht mehr durch flüchtige Oele angegriffen zu werden, während sie ätzenden sauren und alkalischen Gasen denselben Widerstand leisten wie zuvor. — Der vulkanisirte Kautschuk gehört über- Vulkanisirter Kautschuk.

haupt zur Zeit zu den werthvollsten Hilfsmitteln der chemischen Praxis. Durch Anwendung der daraus gefertigten Röhren, tubulirten Stöpsel, Kappen u. s. w. hat die Zusammensetzung und Handhabung auch der complicirtesten Apparate eine ausserordentliche Erleichterung und Sicherheit erlangt.

Viscin. Dem Kautschuk in manchen Beziehungen verwandt, durch einen bedeutenden Sauerstoffgehalt aber zunächst wesentlich davon unterschieden, ist das Viscin, welches besonders in reichlicher Menge in den Beeren der Mistel (*Viscum album*) enthalten ist und zur Bereitung des Vogelleims dient.

6. Die Gruppe der Alkohole, Aethere und diesen verwandten Körper.

Was man unter Alkohol versteht. § 138. Der Name Alkohol, aus dem Arabischen abstammend, bedeutet das Feinste, Reinste, und wird auch noch zuweilen in der Pharmacie in solcher Bedeutung gebraucht, wie z. B. *Alkohol Martis*, feinstes Eisenpulver, *Alkohol Aceti*, reinste, d. h. wasserärmste Essigsäure. Im engeren Sinne bezeichnet man damit den eigentlichen geistigen Bestandtheil der gegohrenen Flüssigkeiten, also den sogenannten Weingeist, und in einem allgemeineren Sinne die diesem letzteren in ihrem chemischen Verhalten ähnlichen organischen Zusammensetzungen.

Die Alkohole werden fertig gebildet in keinem organisirten Körper angetroffen, sondern treten meist nur als Producte der Entmischung organischer Körper unter gewissen äusseren Einflüssen auf. Sie sind weniger durch gemeinsame Eigenthümlichkeiten in ihren äusseren Erscheinungen, als durch ein analoges chemisches Verhalten charakterisirt. Sie sind neutral, flüssig oder auch fest (z. B. der Wallrathalkohol), mehrentheils destillirbar, entzündlich, in Wasser sehr löslich, oder damit, einem fetten Körper ähnlich, nicht mischbar. Sie enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Elementarbestandtheile, und zwar letzteren in verhältnissmässig sehr untergeordneter Menge. Die Zahl der Alkohole ist wahrscheinlich sehr gross, aber nur wenige derselben sind bis dahin ausführlich untersucht, und unter diesen sind in vielfacher Beziehung besonders wichtig:

der Holz- oder Methylalkohol = $C^2H^4O^2$,
der Wein- oder Aethylalkohol = $C^4H^6O^2$,
der Fusel- oder Amylalkohol = $C^{10}H^{12}O^2$.

Die ersteren Namen sind von den Namen des Rohproducts abgeleitet, woraus sie mehrentheils gewonnen werden, die letzteren von den Namen der organischen Radicale, welche man als darin präformirt voraussetzt.

Holzalkohol. § 139. Der Holzalkohol tritt vorzugsweise als Entmischungsproduct des Holzes auf bei dem Processe der trockenen

Destillation; er ist in der dabei gewonnenen, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, dem sogenannten Holzessig, enthalten und zwar mit vielen anderen empyreumatischen Nebenproducten gemengt. Dieses rohe Destillat wird zunächst über gebrannten Kalk rectificirt, wodurch die Essigsäure und mehrere empyreumatische ölige Producte davon getrennt werden; das Rectificat, welches durch Ammoniakgehalt nun alkalisch reagirt, wird mit Schwefelsäure neutralisirt, darauf von Neuem zuerst für sich allein, dann abermals über gebrannten Kalk destillirt, und dieses letzte Destillat (roher Holzgeist) mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt. Nach einigen Tagen wird diese Lösung aus dem Wasserbade vollständig abdestillirt, und der Rückstand, im Wesentlichen eine Verbindung von Holzalkohol mit Chlorcalcium, welche bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Wassers nicht zersetzt wird, nun mit Wasser gemengt und weiter destillirt. Das aus wasserhaltigem Holzalkohol bestehende Destillat wird nun behufs der vollständigen Entwässerung noch zweimal über ein gleiches Gewicht gebrannten und gepulverten Kalk rectificirt. — Eine andere Methode, chemisch reinen Holzalkohol darzustellen, ist von W ö h l e r angegeben und besteht in Folgendem: Man vermischt rohen Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure und destillirt das braune Gemisch nach 24 Stunden über zwei Gewichtstheile saures oxalsaures Kali. Es geht zuerst eine flüchtige brennbare Flüssigkeit über, und dann kommt schon in dem Halse der Retorte erstarrendes oxalsaures Methyloxyd (Holz- oder Methyl-Oxaläther) vor. Man wechselt nun die Vorlage und setzt die Destillation fort, so lange noch dieser Aether übergeht, den man durch gelindes Erwärmen aus dem Halse der Retorte ausfliessen lässt, zwischen Fliesspapier stark auspresst und darauf durch längeres Schmelzen (bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunctes des Wassers) von der geringen Menge anhängender flüchtiger Producte befreit. Durch Destillation mit Wasser wird nun diese Verbindung zersetzt in Oxalsäure, welche zurückbleibt, und Holzalkohol, welcher mit Wasser überdestillirt und durch Rectification über Aetzkalk entwässert werden kann.

Holzalkohol.

Dessen Reindarstellung,

Der reine Holzalkohol ist eine sehr dünnflüssige, farblose, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruche und brennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,798 bei + 20°, siedet bei + 63°, ist ein Auflösungsmittel für ätherische Oele, Harze und viele andere Stoffe, brennt, angezündet, mit wenig leuchtender Flamme. — Der rohe Holzgeist kann anstatt des Weingeistes als Brennmaterial dienen und wird auch bereits zu solchem Zwecke benutzt, besonders in England, wo der Weingeist in Folge der hohen Besteuerung mehr als sechsmal so theuer ist, wie in Deutschland. Nur zu geistigen Getränken wird er niemals statt

und Eigenschaften.

des Weingeistes verwandt werden können, da er einen sehr verschiedenen, unangenehmen Geschmack besitzt. In England sind bereits Verfälschungen des Weingeistes mit Holzgeist vorgekommen. Nach Ure kann dieses am leichtesten mittelst pulverigen Aetzkali's erkannt werden. Der Holzgeist wird nämlich durch Aetzkali sogleich gebräunt, während dieselbe Menge Kali reinen Weingeist erst nach mehreren Stunden färbt. Wenn aber der Weingeist auch nur 2 % Holzgeist enthält, so nimmt er schon nach 10 Minuten eine gelbliche und nach einer halben Stunde schon eine braune Färbung an. Der Weingeist muss jedoch frisch destillirt und nicht in Holzgefässen aufbewahrt gewesen sein.

Gewinnung des Weinalkohols.

§ 140. Der Weinalkohol ist ein Entmischungsproduct zuckeriger Flüssigkeiten bei dem Processe der sogenannten weinigen Gährung, wobei 1 Aequivalent Zucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$ in 4 Aequiv. Kohlensäure = $4CO^2$ und 2 Aequiv. Weinalkohol = $2C^4H^6O^2$ zerfällt. Die Erzeugung von Weinalkohol ist die wesentlichste Grundlage mehrerer sehr wichtiger Industriezweige, als der Wein-, Bier- und Branntweinfabrication. Aus allen diesen weinalkoholhaltigen Flüssigkeiten wird der Weinalkohol mittelst fractionirter Destillation, zuletzt mit Anwendung entwässernder Mittel (Chlorcalcium, Aetzkalk, entwässerter Kupfervitriol) isolirt. Er ist im reinsten Zustande ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem, durchdringendem Geruche, brennendem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,794 bei + 15°, siedet bei + 78°, wird erst bei — 98° fest, ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wobei Wärme entwickelt wird, löst viele luftförmige, flüssige und feste Stoffe, welche in Wasser entweder ganz unlöslich oder verhältnissmässig nur wenig löslich sind, und gehört überhaupt zu den angewandtesten Lösungs- und Trennungsmitteln. Auch geht derselbe mit manchen Körpern krystallisirbare Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, so mit Chlorcalcium, salpetersaurer Magnesia; solche Verbindungen werden Alkoholate genannt.

Der wasserfreie Weingeist (*Alcohol s. Spiritus Vini absolutus*) ist nicht officinell, wohl aber der wasserhaltige, und zwar drei verschiedene Arten desselben, nämlich:

Officineller Weingeist.

Spiritus Vini alcoholisatus, welcher bei einem spec. Gew. = 0,810—0,813 bei 17,50° C. 94 oder 93 % Weingeist enthält, und am besten durch Rectification von höchst rectificirtem Weingeiste über 1/4 seines Gewichts staubig trockenen Chlorcalciums gewonnen wird.

Spiritus Vini rectificatissimus, enthält bei einem spec. Gew. = 0,833—0,835 bei 17,5° C. 86 oder 85 % Weingeist und wird gewonnen, indem man in einem passenden Gefässe (Flasche, Kolben, Schwefelsäureballon) gewöhnlichen käuflichen Weingeist

von 80 Volumproc. nach Tralles (spec. Gew. 0,862) mit etwa $^1/_{15}$—$^1/_{12}$ frisch ausgeglühter und grobgepulverter Holzkohle, wovon man vorher den feinen Staub abgesiebt hat, 10—12 Stunden hindurch unter zuweiligem Umschütteln digerirt, dann durch ein Sieb oder blechernen Durchschlag in den S. 60 beschriebenen Cylinder abgiesst und aus dem Wasserbade rectificirt. Sobald ungefähr $^2/_3$ vom Ganzen abdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und sammelt das ferner Uebergehende für sich auf, um es bei einer nächsten Rectification zu verwenden. Die Kohlen, welche zur Reinigung gedient, werden nachträglich ebenfalls in den Cylinder gegeben und nach Zufügung von etwas Wasser der Destillation unterworfen, wodurch der darin zurückgebliebene Weingeist wiedergewonnen wird.

Rectificirter Weingeist. *Spiritus Vini rectificatus.* Zu höchst rectificirtem Weingeist wird so viel destillirtes Wasser zugefügt, als nothwendig ist, um das spec. Gew. auf 0,897 bis 0,900 bei + 17,5° C. zu bringen. Der Weingeistgehalt beträgt dann 59 oder 57 %. Es entspricht derselbe dem *Spiritus Vini rectificatus dilutus* der österreichischen Pharmakopöe, dessen spec. Gew. bei + 15° C. sein soll = 0,9131, während der *Spiritus Vini rectificatus* derselben Pharmakopöe bei einem spec. Gew. = 0,8636 zwischen 75 und 74 Gew.-Proc. reinen Weingeist enthält, also bedeutend stärker ist, als das in der preussischen Pharmakopöe mit gleichem Namen bezeichnete Präparat.

Roher Weingeist. Der gewöhnliche käufliche Weingeist (*Spiritus Vini crudus*) ist mehr oder weniger wasserhaltig; man pflegt ihn dann Spiritus zu nennen. Da nun der Werth des Spiritus in geradem Verhältniss zu dem Weingeistgehalt desselben steht, so ist es für den Käufer sowohl wie für den Verkäufer von Wichtigkeit, diesen Weingeistgehalt schnell bestimmen zu können, was gewöhnlich nach Volumprocenten geschieht, d. h. indem man angiebt, wie viele Maasse oder Quarte wirklicher Weingeist in 100 Maassen oder Quarten des betreffenden Spiritus enthalten sind. Zu solcher Kenntniss gelangt man aber am schnellsten durch Ermittelung des spec. Gewichts solcher Mischungen, denn je niedriger das spec. Gewicht, desto reicher ist der Spiritus an Weingeist. Die Ermittelung des spec. Gew. geschieht mit Hilfe des Aräometers; den daraus zu folgernden Weingeistgehalt erkennt man aus nachstehender, von Tralles zu diesem Zwecke construirter Tabelle, welche die von diesem Physiker durch genaue Versuche ermittelten spec. Gewichte von Mischungen aus reinem Weingeist und Wasser in dem Verhältnisse von 99, 98, 97 1 Vol. Weingeist auf soviel Wasser enthält, dass die Mischungen denselben Raum erfüllen, den anfangs 100 Volume des reinen Weingeistes bei einer und derselben Temperatur (12 $^1/_2$ ° R. oder 15 $^5/_8$ ° C.) einnahmen.

Tabelle

Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenen spec. Gewichten enthalten sind.

Temperatur: $15\,^5/_8\,^{\circ}$ C.

Verhältniss des Alkoholgehalts zum spec. Gew.

100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15\frac{5}{8}^{\circ}$ C.	100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15\frac{5}{8}^{\circ}$ C.	100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15\frac{5}{8}^{\circ}$ C.
0	0,9991	34	0,9596	68	0,8941
1	0,9976	35	0,9583	69	0,8917
2	0,9961	36	0,9570	70	0,8892
3	0,9947	37	0,9556	71	0,8867
4	0,9933	38	0,9541	72	0,8842
5	0,9919	39	0,9526	73	0,8817
6	0,9906	40	0,9510	74	0,8791
7	0,9893	41	0,9494	75	0,8765
8	0,9881	42	0,9478	76	0,8739
9	0,9869	43	0,9461	77	0,8712
10	0,9857	44	0,9444	78	0,8685
11	0,9845	45	0,9427	79	0,8658
12	0,9834	46	0,9409	80	0,8631
13	0,9823	47	0,9391	81	0,8603
14	0,9812	48	0,9373	82	0,8575
15	0,9802	49	0,9354	83	0,8547
16	0,9791	50	0,9335	84	0,8518
17	0,9781	51	0,9315	85	0,8488
18	0,9771	52	0,9295	86	0,8458
19	0,9761	53	0,9275	87	0,8428
20	0,9751	54	0,9254	88	0,8397
21	0,9741	55	0,9234	89	0,8365
22	0,9731	56	0,9213	90	0,8332
23	0,9720	57	0,9192	91	0,8299
24	0,9710	58	0,9170	92	0,8265
25	0,9700	59	0,9148	93	0,8230
26	0,9689	60	0,9126	94	0,8194
27	0,9679	61	0,9104	95	0,8157
28	0,9668	62	0,9082	96	0,8118
29	0,9657	63	0,9059	97	0,8077
30	0,9646	64	0,9036	98	0,8034
31	0,9634	65	0,9013	99	0,7988
32	0,9622	66	0,8989	100	0,7939
33	0,9609	67	0,8965		

Einfluss der Temperatur auf das spec. Gew. des Weingeistes.

Das spec. Gewicht des Weingeistes erleidet durch Temperatur-Zu- und Abnahme noch grössere Schwankungen, als das des Wassers. Die aus der vorstehenden Tabelle gezogenen Folgerungen sind daher nur dann richtig, wenn die Ermittelung des spec. Gew. bei der bestimmten Temperatur, welche der Tabelle zum Grunde liegt, stattgefunden hat. Ein Weingeist von 0,849 spec. Gew. bei $15\,^5/_8\,^{\circ}$ z. B., der demnach 85 Volumprocente Weingeist enthält, würde, bei + 5° gemessen, ein grösseres spec. Gew., nämlich 0,860 zeigen, und man würde daher aus dem ge

fundenen Gewichte, wenn man ohne Berücksichtigung der Temperatur die Tabelle benutzte, den wahren Weingeistgehalt zu gering, nämlich nur zu 81 %, finden. Umgekehrt besitzt ein Weingeist, welcher wärmer ist als + 15 $^5/_8$ °, ein geringeres spec. Gew. als bei dieser Normaltemperatur und enthält deshalb weniger Weingeist, als die Tabelle für das gefundene Gewicht angiebt. Man hat daher Tabellen entworfen, welche den aus dem beobachteten spec. Gewichte mit Hilfe jener Tabelle von Tralles abgeleiteten Weingeistgehalt eines Spiritus auf den wahren Gehalt reduciren, wenn die Bestimmung des spec. Gewichts innerhalb der Temperaturgrenzen von 0—30° ausgeführt ist. Statt solcher langer Reductionstabellen kann man jedoch folgende einfache Regel in Anwendung bringen: Die Anzahl der Temperaturgrade, um welche bei der Prüfung der Spiritus wärmer oder kälter ist als 15 $^5/_8$ ° C., wird mit $^4/_{10}$ multiplicirt, und der Quotient den gefundenen Alkoholprocenten hinzuaddirt, wenn der Spiritus kälter war als + 15 $^5/_8$ °, dagegen von den gefundenen Alkoholprocenten abgezogen, wenn er wärmer war (Kolbe).

Reduction auf den normalen Alkoholgehalt.

Man finde z. B. das spec. Gewicht eines Spiritus von 5° C. Wärme = 0,860. Diesem Gewichte entspricht nach der obigen Tabelle von Tralles ein Weingeistgehalt von 81 %. Der wahre Weingeistgehalt ist aber grösser, denn der Spiritus, dessen Temperatur bei der Bestimmung seines spec. Gew. nur 5° betrug, war um mehr als 10° kälter, als Spiritus von der Normaltemperatur (15 $^5/_8$ °). Man hat deshalb, jener Regel gemäss, 10 mit $^4/_{10}$ zu multipliciren. Der Quotient = 4 den gefundenen Weingeistprocenten (81 %) hinzuaddirt, giebt diejenige Zahl, welche den wirklichen Weingeistgehalt ausdrückt, nämlich 85.

Nach den Versuchen von Schacht (Archiv d. Pharm. B. 67, S. 169) erleiden die drei officinellen Arten von Weingeist in Betreff des spec. Gewichts bei Temperaturschwankungen zwischen 10° und 20° R. folgende Veränderungen:

Reductionstabelle von Schacht.

	Normalgew. bei 14° R.	+ 10° R.	+ 11° R.	+ 12° R.	+ 13° R.
Spiritus Vini alcoholisatus	0,810—0,813	0,815	0,814	0,813	0,812
- - *rectificatissimus*	0,833—0,835	0,838	0,837	0,836	0,835
- - *rectificatus*	0,897—0,900	0,902	0,901	0,900	0,899

+ 15° R.	+ 16° R.	+ 17° R.	+ 18° R.	+ 19° R.	+ 20° R.
0,810	0,809	0,808	0,807	0,806	0,805
0,833	0,832	0,831	0,830	0,829	0,828
0,897	0,896	0,895	0,894	0,893	0,892

Will man wissen, wieviel Gewichtsprocente wasserfreien Weingeistes ein Spiritus von bekanntem spec. Gewicht hat, so multiplicirt man das spec. Gewicht des wasserfreien Weingeistes (0,794) mit der Anzahl der Volumprocente reinen Weingeistes im fraglichen Spiritus und theilt dann den Factor mit dessen spec. Gewicht. So beträgt der Gehalt des gewöhnlichen käuflichen Spiritus von 80 Volumprocenten nach Tralles (= 0,863

spec. Gew.) an reinem Weingeist in Gewichtsprocenten ausgedrückt: $\frac{0,794 \times 80}{0,863} = 73,6$.

Das spec. Gewicht des Spiritus bestimmt man in den gewöhnlichen Fällen, wo nicht gerade die strengste Genauigkeit erfordert wird, entweder durch das allgemeine Scalen-Aräometer (vergl. S. 42), oder durch ein Aräometer, welches für diesen speciellen Zweck so eingerichtet ist, dass auf dessen Scala anstatt der spec. Gewichte gleich die Volumprocente des Weingeistgehalts verzeichnet sind, und welches daher auch Alkoholometer genannt wird.

Vorkommen des Fusel- oder Amylalkohols.

§ 141. Der Fusel- oder Amylalkohol wird wie der Weinalkohol bei der Gährung des Zuckers erzeugt, doch sind die besonderen Verhältnisse, welche hierbei dessen Entstehung begünstigen, noch unbekannt. Man glaubte früher, dass er bei der Gährung der Kartoffelmaische unmittelbar aus dem Amylum der Kartoffeln entstehe, daher der Name Amylalkohol. Später hat man sich jedoch überzeugt, dass auch Substanzen, welche kein Amylum enthalten, so z. B. die abgepressten Weintrester, die Melasse vom Runkelrübenzucker, Amylalkohol liefern. Er macht den Hauptbestandtheil des bei der Rectification des rohen Spiritus als Nebenproduct gewonnenen sogenannten Fuselöls aus und wird aus diesem durch fractionirte Destillation abgeschieden, indem man den Theil des Destillats für sich auffängt, welcher übergeht, wenn die Siedetemperatur der Flüssigkeit 132° C. erreicht hat. Was vorher destillirt, ist ein Gemeng aus Wasser, Weinalkohol, Propylalkohol ($C^6H^8O^2$) und Butylalkohol ($C^8H^{10}O^2$).

Der reine Amylalkohol ist eine klare, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem widerlichen Geruch und Geschmack, einem spec. Gew. = 0,825 bei + 12½°, siedet zwischen 132 und 133°, ist wenig in Wasser löslich, aber in allen Verhältnissen mit Weingeist mischbar, brennt mit stark leuchtender Flamme.

Oxydationsproducte der Alkohole.

§ 142. Mit der Luft oder einem sonstigen oxydirenden Agens unter angemessenen Verhältnissen in Wechselwirkung gesetzt, verwandeln sich die Alkohole unter Aufnahme von 2 oder 4 Aequivalenten Sauerstoff in ein Aldehyd (abgeleitet von *Alcohol deshydrogenatus*) oder eine Alkoholsäure und Wasser. So liefert

a) 1 Aequiv. Holzalkohol = $C^2H^4O^2$ und 4 O
3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ameisensäure = C^2HO^3;

b) 1 Aequiv. Weinalkohol = $C^4H^6O^2$ und 2 O
2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Weinaldehyd = $C^4H^4O^2$;

1 Aequiv. Weinalkohol = $C^4H^6O^2$ und 4 O
3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Essigsäure = $C^4H^3O^3$;

c) 1 Aequivalent Fuselalkohol = $C^{10}H^{12}O^2$ und 2 O
2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Fuselaldehyd = $C^{10}H^{10}O^2$;

1 Aequiv. Fuselalkohol = $C^{10}H^{12}O^2$ und 4 O
3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Baldriansäure = $C^{10}H^9O^3$.

Die hier genannten Alkoholsäuren sind weiter unten in dem von den organischen Säuren handelnden Abschnitte ausführlich beschrieben. Was aber die Aldehyde anlangt, so sei hier darüber im Allgemeinen Nachstehendes erwähnt.

Es sind neutrale mit Weingeist und Aether, nicht immer aber mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, deren nähere Bezeichnung entweder von dem Namen des betreffenden Alkohols oder des organischen Radicals, welches man als in dem Alkohol präformirt vorhanden annimmt, oder endlich von dem Namen der betreffenden Alkoholsäure, worin sie durch Oxydation übergehen, abgeleitet wird, daher z. B. die Namen Weinaldehyd, Aethylaldehyd und Essigsäurealdehyd als synonymisch zu betrachten sind. Sie unterscheiden sich von den betreffenden Alkoholen durch ein Minus von 2 Aequiv. Wasserstoff, und von den betreffenden Alkoholsäurehydraten durch ein Minus von 2 Aequiv. Sauerstoff, und können auch durch Zuführung von Sauerstoff in diese Säuren übergeführt werden. Mit Silberlösung erwärmt, scheiden sie metallisches Silber daraus ab; mit Aetzkaliflüssigkeit digerirt, färben sie sich rothbraun durch Bildung eines braunen harzigen Körpers; mit Ammoniak zusammengebracht, veranlassen sie die Entstehung eigenthümlicher krystallinischer Verbindungen (Aldehyd-Ammoniak), welche durch mehrere sehr interessante Umwandlungen merkwürdig sind. Sie vereinigen sich mit zweifach-schwefeligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen. Allgemeine Eigenschaften der Aldehyde.

Mehrere ätherische Oele haben sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens als im Wesentlichen aus aldehydartigen Körpern bestehend erwiesen, so das ätherische Mandelöl, das Zimmetöl, das Römisch-Kümmelöl, das Rautenöl (Bertagnini). Am genauesten erforscht ist übrigens von Aldehyden der Aldehyd des Weinalkohols, welchen man auch im engeren Sinne kurzweg Aldehyd zu nennen pflegt. Vorkommen der Aldehyde.

Der Weinaldehyd (Aethylaldehyd, Acetaldehyd oder auch Essigsäurealdehyd) = $C^4H^4O^2$ bildet sich vorzüglich, wenn Weinalkohol oder Weinäther mit sauerstoffreichen Körpern, die unter gewissen Bedingungen leicht Sauerstoff abgeben (z. B. Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure), behandelt, oder der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure unterworfen wird; ferner wenn Weinätherdämpfe durch eine schwach rothglühende Glasröhre geleitet werden. Der Aether zerfällt hierbei grösstentheils in Aldehyd, Grubengas und ölbildendes Gas ($2C^4H^5O = C^4H^4O^2 + C^2H^4 + C^2H^2$). Endlich findet sich auch unter Weinaldehyd.

den Producten der trockenen Destillation von Proteinkörpern und ebenso von Kohlenhydraten eine nicht geringe Menge Weinaldehyd vor, und in besonders reichlicher Menge wird er unter gleichen Verhältnissen aus Milchsäure erzeugt, welche letztere aber auch rückwärts mit Anwendung desselben Aldehyds reproducirt werden kann.

Gewinnung von Weinaldehyd.

Die Darstellung von Weinaldehyd geschieht am besten in der kalten Jahreszeit. Man giesst zu diesem Behufe in ein hohes, geräumiges, irdenes oder auch hölzernes Gefäss 30 Gewichtsth. bis auf 50—60° erwärmtes Wasser, mischt behutsam 6 Gewichtsth. englische Schwefelsäure und darauf 4 Gewichtsth. Weingeist von 80 % hinzu. In diese noch warme Mischung trägt man nun unter fortdauerndem Umrühren 6 Gewichtsth. fein gemahlenen Braunstein ein und fährt mit dem Umrühren fort, bis die schwarze Farbe des Braunsteins in eine bräunlichgraue übergegangen ist. Sollte hierbei zu irgend einem Zeitpunkte ein starkes Aufbrausen eintreten, so muss kaltes Wasser zugegossen werden. Sobald, wie so eben erwähnt, die schwarze Farbe verschwunden, hört man mit dem Umrühren auf, lässt das Gemenge bedeckt einige Zeit ruhig stehen und giesst dann von dem gröberen Bodensatz in eine Destillirblase ab. Man destillirt unter guter Abkühlung der Vorlage und wechselt letztere, sobald das Destillat eine merklich saure Reaction zeigt. Das erhaltene Destillat wird einige Male aus dem Wasserbade über Chlorcalcium rectificirt und stellt dann ein Gemeng von Aldehyd, Acetal, Essigäther und Weingeist dar. Man sättigt dasselbe mit trockenem Ammoniakgas, welches man am besten durch Erwärmen von starkem, geistigem Salmiakgeist entwickelt. Wegen der hierbei stattfindenden bedeutenden Wärmeentwickelung ist es nothwendig, das Aldehyd enthaltende Gemisch mit Schnee oder eiskaltem Wasser zu umgeben. Sobald die Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättigt ist, nimmt man die Flasche hinweg, fügt zu dem Inhalte das dreifache Volum an Aether zu und setzt das Ganze an einem möglichst kühlen Orte durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich alles Aldehyd im Zustande von Aldehyd-Ammoniak, welches in ätherreichem Weingeist fast ganz unlöslich ist, krystallinisch abgeschieden. Man giesst den ätherhaltigen Weingeist, welchen man nach Zusatz von Schwefelsäure durch Rectification aus dem Wasserbade wieder zugute machen kann, ab, sammelt die Krystalle auf einem Filter und trocknet sie durch Pressen zwischen weissem Fliesspapier aus. Aus dieser Verbindung nun ist es leicht, das Aldehyd in reinem Zustande zu gewinnen. Man löst 2 Gewichtsth. davon in gleichviel Wasser und giesst die Lösung in einen Kolben mit flachem Boden, über dessen Mündung eine zweifach tubulirte Kappe aus geschwefeltem Kautschuk luftdicht befestigt ist. In den einen Tubus wird eine ausserhalb trichterförmig erweiterte Eingiessröhre gesteckt, welche bis in die Flüssigkeit reicht, in den andern wird der kurze Schenkel eines dreischenkeligen Gasableitungsrohres befestigt, dessen äusserer längerer verticaler Schenkel in eine Flasche ausmündet, welche mit einer erkaltenden Mischung aus gestossenem Eis und Kochsalz umgeben ist. Nachdem Alles in dieser Weise vorgerichtet, lässt man eine erkaltete Mischung aus drei Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser durch die Trichterröhre langsam in den Kolben einfliessen. Den Kolben selbst erwärmt man behutsam über der Weingeistlampe. Das Aldehyd entwickelt sich unter Aufbrausen und verdichtet sich in der gut abgekühlten Vorlage. Durch Rectification über Chlorcalcium kann es leicht vollständig entwässert werden. In diesem Zustande vollkommener Reinheit ist das Weinaldehyd eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruche, siedet bei + 22° C. und besitzt ein spec. Gew. = 0,80, ist mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, neutral und entzündlich. Es löst Schwefel, Iod und Phosphor auf, geht, in verschlossenen Gefässen sich selbst überlassen, ohne eine Veränderung in der procentischen Zusammensetzung zu erleiden, in Elaldehyd und Metaldehyd

über. Das erstere ist eine Flüssigkeit, welche erst bei 81° siedet, das letztere ein geruch- und geschmackloser fester Körper. Ausserdem ist der Weinaldehyd noch mit dem Wein-Essigäther polymer. — Wenn man zu einer aldehydhaltigen Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak, sowie so viel salpetersaures Silberoxyd setzt, dass die alkalische Reaction wieder verschwindet, und darauf das Gemenge erwärmt, so überziehen sich die Wandungen des Gefässes mit einem Silberspiegel.

Das Weinaldehyd-Ammoniak ($NH^3, C^4H^4O^2$) giebt, wie schon oben erwähnt, zu mehreren merkwürdigen Umwandelungen Veranlassung. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Thialdin = $C^{12}H^{13}NS^4$, durch Selenwasserstoff in Selenaldin = $C^{12}H^{13}NSe^4$, durch Schwefelkohlenstoff in Carbothialdin = $C^5H^5NS^2$, drei mit alkalischen Eigenschaften begabte gepaarte Ammoniakverbindungen, übergeführt. — Schwefeligsäuregas in eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak geleitet, wird in reichlicher Menge absorbirt und eine krystallinische Verbindung = $NH^3, C^4H^4O^2, 2SO^2$ erzeugt, welche in Bezug auf Qualität und relative Quantität der Elementarbestandtheile mit dem Taurin (vgl. § 251) isomer ist. Aldehyd-Ammoniak.

Wird eine mit Cyanwasserstoffgas angeschwängerte wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und verdunstet, so verschwinden die beiden ersten Körper, und man erhält neben Chlorammonium einen neuen krystallisirbaren Körper, Alanin genannt, dessen empirische Formel = $C^6H^7NO^4$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure zerfällt das Alanin in Stickstoff, Wasser und Milchsäure, und verhält sich demnach in dieser Beziehung wie ein Amid (vgl. § 205), und zwar wie Lactamid. Alanin.

§ 143. Den Alkoholen können durch geeignete Mittel, theils auf directem, theils auf indirectem Wege, 2 Aequiv. Sauerstoff und 2 Aequiv. Wasserstoff entzogen werden, so dem Weinalkohol, z. B. indem man denselben mit dem vierfachen Gewichte englischer Schwefelsäure erhitzt, dem Amylalkohol durch Destillation desselben mit wasserfreier Phosphorsäure. Hierdurch werden die Alkohole in eben so viele verschiedene polymere Hydrocarbyle (Alkoholene) übergeführt, welche zwar eine gleiche procentische Zusammensetzung, aber durchaus abweichende physikalische und chemische Eigenthümlichkeiten darbieten, daher auch mit verschiedenen Namen belegt werden müssen, so giebt: Alkoholéne.

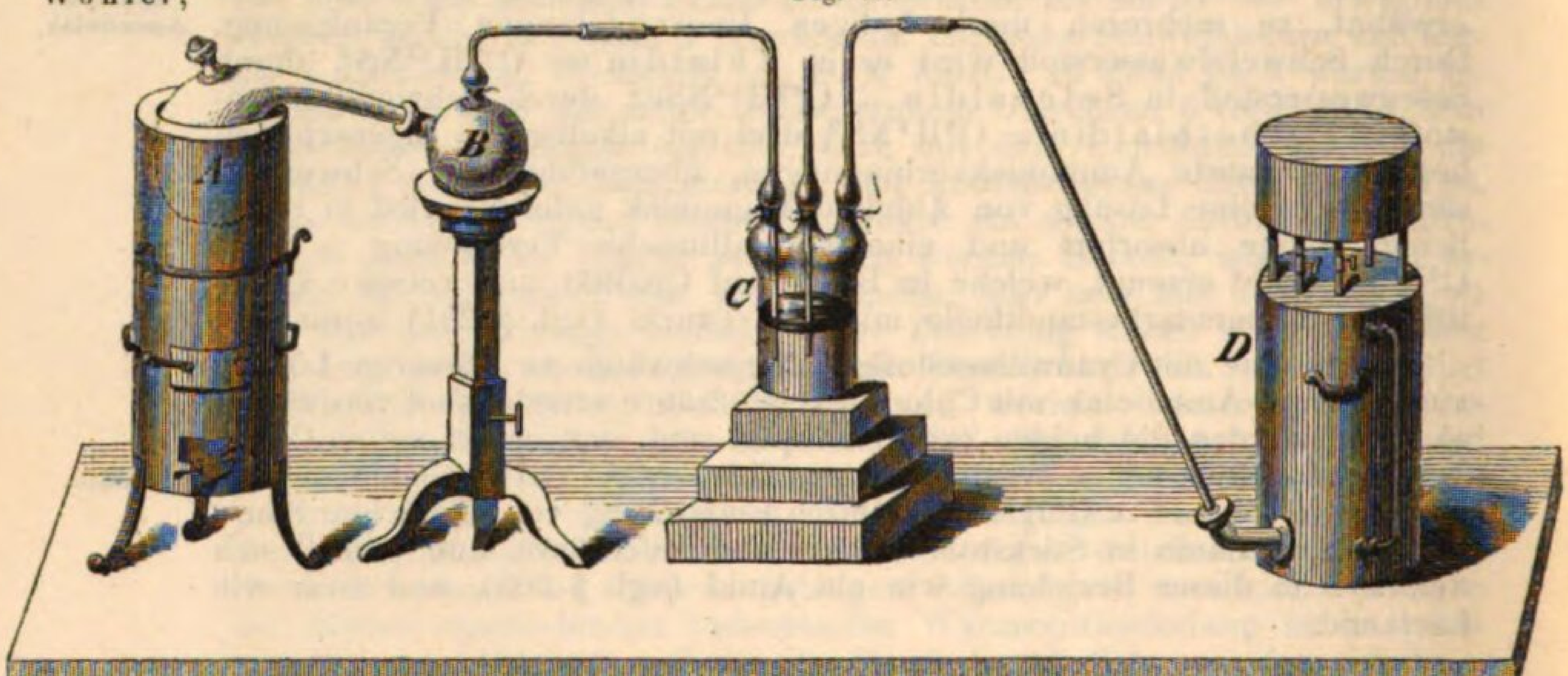
Holzalkohol = $C^2H^4O^2 - 2HO$,
Holzalkoholén oder Methylen = C^2H^2,
Weinalkohol = $C^4H^6O^2 - 2HO$,
Weinalkoholén oder Aethylen = C^4H^4,
Amylalkohol = $C^{10}H^{12}O^2 - 2HO$,
Amylalkoholén oder Amylen = $C^{10}H^{10}$.

Von diesen Kohlenwasserstoffen oder Hydrocarbylen ist besonders das Aethylen in mehrfacher Beziehung von allgemeinem Interesse. Es führt gewöhnlich den Namen ölbildendes Gas (Elaylgas), weil es, mit feuchtem Chlorgas zusammengebracht, unter Aneignung eines gleichen Volums des letzteren zu einer ölartigen Flüssigkeit sich verdichtet. Bei Bereitung von ölbildendem Gase durch Erhitzen einer aus 1 Th. Weingeist von 85—90% und 4 Th. englischer Schwefelsäure bestehenden Mischung findet, besonders gegen das Ende der Operation, sehr häufig starkes Aufschäumen und in Folge dessen Uebersteigen statt. Diesem Uebelstande kann, wie Wöhler zuerst beobachtet, leicht vorgebeugt werden, wenn man in das Oelbildendes Gas.

Gemisch so viel ausgewaschenen trockenen Kiessand schüttet, dass es damit eine dicke, kaum mehr flüssige Masse bildet, und diese nun erhitzt. Es findet kein Aufblähen statt, die Zersetzung kann bis zum Ende geführt werden, und man erhält fast den ganzen Kohlenstoffgehalt des Weingeistes in Form von ölbildendem Gase. Von 50 Grmm. Weingeist von 80 % erhielt **Wöhler** über 22 Liter Gas. Man bedient sich zur Ausführung der Operation des nachverzeichneten Apparates (Fig. 78). In

Bereitung von ölbildendem Gas nach Wöhler,

Fig. 78.



der Retorte *A* ist das Gemisch aus Schwefelsäure, Weingeist und Sand enthalten, die Vorlage *B* ist zur Aufsammlung der überdestillirenden Flüssigkeit bestimmt, die Woulf'sche Flasche *C* enthält verdünnte Aetznatronlauge, durch welche dem durchströmenden Gase die beigemengte schwefelige Säure entzogen wird; das gewaschene Gas wird in dem Gasreservoir *D* gesammelt. Die Operation ist vollendet, sobald dicke weisse Nebel in der Retorte und in der Vorlage *B* sich zu zeigen beginnen. Man zieht die mittelst eines Stückes Kautschukrohres mit einander verbundenen Verbindungsröhren zwischen *B* und *C* auseinander und hebt die Retorte aus dem Sande heraus. — Anstatt der concentrirten Schwefelsäure kann nach **Wagner** auch eine syrupsdicke Lösung von Chlorzink benutzt werden. Das ölbildende Gas wird dabei ohne alle anderen Nebenproducte gewonnen, und das zurückbleibende Chlorzink kann nach vorgängiger Entwässerung immer wieder benutzt werden.

nach Wagner.

Das ölbildende Gas entsteht ausser bei der eben beschriebenen Einwirkung eines Uebermaasses Schwefelsäure oder von Chlorzink auf Weingeist noch in manchen anderen Fällen, so besonders in grosser Menge bei schnellem und hohem Erhitzen vieler nicht flüchtigen organischen Körper, z. B. der Harze, der fetten Oele und der Steinkohlen, und gehört zu den wesentlich leuchtenden Gemengtheilen des aus letzteren gewonnenen Leuchtgases. Von allen fremdartigen Einmengungen befreit ist es farblos, von unangenehmem, erstickendem Geruche, einem spec. Gew. = 0,968, durch starken Druck und eine bis − 110° geführte Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtbar, in Wasser, Weingeist und Aether sehr wenig löslich.

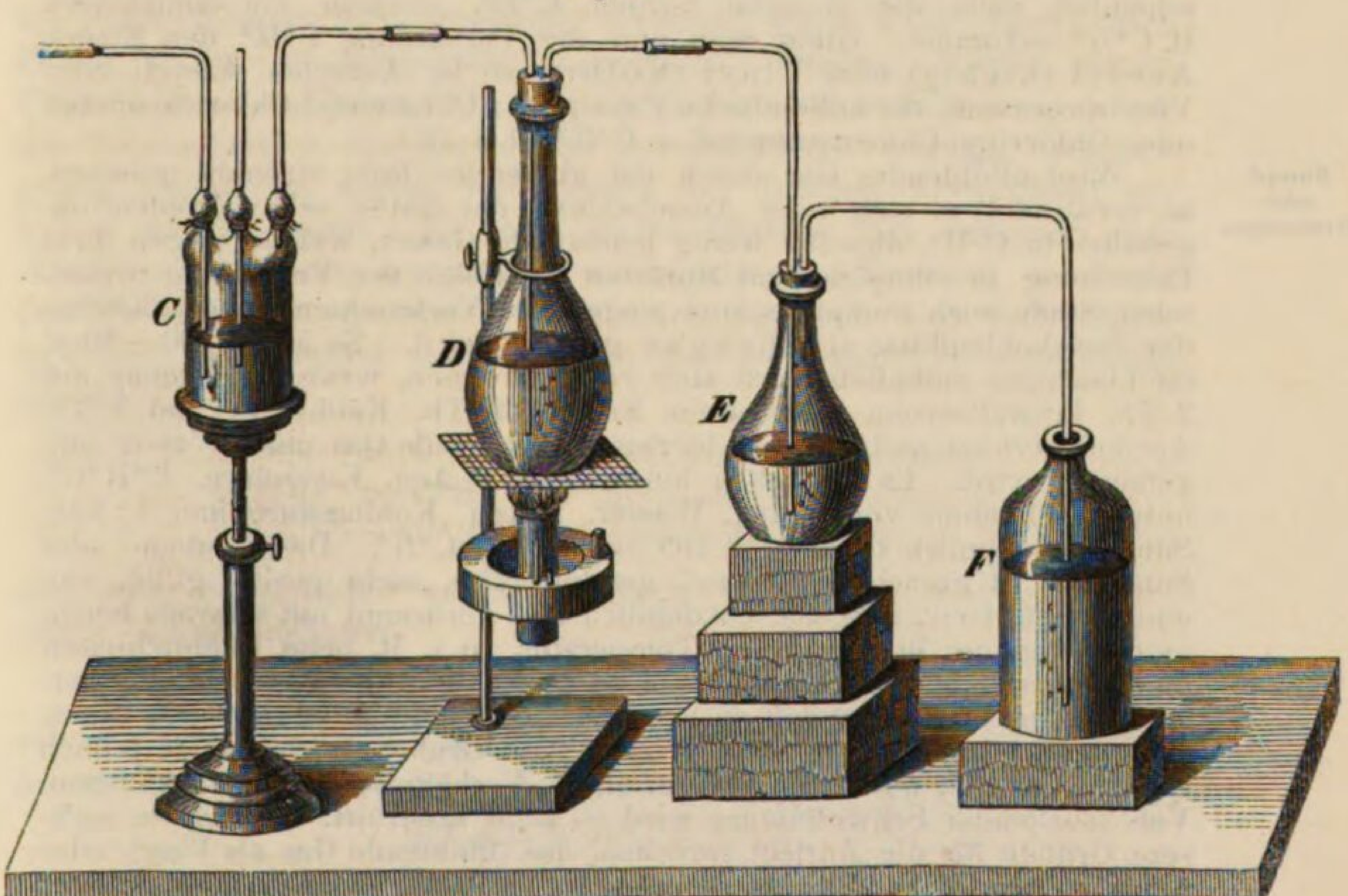
Verwandlung durch Schwefelsäure.

Wasserfreie und rauchende Schwefelsäure absorbiren das ölbildende Gas und erzeugen damit eine eigenthümliche Verbindung, **Carbylsulfat** genannt, welche auch gebildet wird, wenn man Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch reinen Aether absorbiren lässt und deren Zusammensetzung den Verhältnissen $C^4H^4\,4SO^3$ entspricht. Sie giebt in Berührung mit Wasser zur Entstehung mehrerer gepaarter Schwefelsäuren Veran-

lassung, von denen besonders die Aethionsäure und die Isäthionsäure Gegenstände ausführlicher Untersuchungen gewesen sind. Doch haben diese Untersuchungen bis dahin noch nicht zu einer unzweifelhaften Feststellung der rationellen Zusammensetzung der einen so wie der andern Säure geführt. Der äthionsaure Baryt enthält die Elemente von 2 Aeq. Baryt, 1 Aeq. Aethyloxyd und 4 Aeq. Schwefelsäure. Er ist in Wasser löslich, wenig in Weingeist, in der Wärme leicht zersetzbar. Der isäthionsaure Baryt enthält die Elemente von 1 Aeq. Baryt, 1 Aeq. Aethyloxyd und 2 Aeq. Schwefelsäure. Er wird von Weingeist in viel reichlicherer Menge als das vorhergehende Salz gelöst, erleidet bei + 300° noch keine Zersetzung und liefert bei stärkerer Erhitzung weder Weingeist noch Aether unter seinen Zersetzungsproducten. Isäthionsaures Ammoniumoxyd zerfällt durch Erhitzung bis auf 220° in Wasser und Taurin (vgl. § 251), einen in der thierischen Galle vorkommenden krystallisirbaren schwefelreichen Körper. Aethion- und Isäthionsäure.

Oelbildendes Gas und Chlorgas im feuchten Zustande in einen Ballon zusammengebracht verdichten sich, wie schon erwähnt, zu gleichen Volumen zu einer ölartigen, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit, welche gewöhnlich Oel des ölbildenden Gases oder auch holländische Flüssigkeit genannt wird, weil sie von einer Gesellschaft holländischer Chemiker, die sich zu Ende des vorigen Jahrhunderts zu gemeinschaftlichen chemischen Arbeiten verbunden hatten, zuerst erzeugt und beschrieben wurde. Dieselbe Flüssigkeit kann auch gewonnen werden, indem man ölbildendes Gas nach seinem Austritte aus dem Waschgefässe *C* (Fig. 78) langsam in eine erwärmte chlorentwickelnde Mischung aus zweifach-chromsaurem Kali und concentrirter Salzsäure einströmen lässt. Das Gefäss mit der chlorentwickelnden Mischung *D* (Fig. 79) ist dann weiter Holländische Flüssigkeit

Fig. 79.



mit einer Wasser enthaltenden Woulf'schen Flasche (*E*) und diese endlich mit einer gewöhnlichen weitmündigen Flasche *F*, worin dünne Kalkmilch

Bereitung der holländischen Flüssigkeit.

sich befindet, verbunden. Die holländische Flüssigkeit destillirt, wenn zuletzt die Chlormischung bis zum Sieden erhitzt wird, in die Flasche *E* über und sammelt sich alsdann am Boden. Sie wird zunächst mit alkalischem Wasser gewaschen, sodann mit Schwefelsäure, bis keine Schwärzung mehr eintritt, geschüttelt und aus dem Wasserbade rectificirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von süsslichem Geschmacke, eigenthümlichem chloroformähnlichen Geruche, einem spec. Gew. = 1,28, siedet bei + 85° C., ist in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich, wird durch concentrirte Schwefelsäure und Kalilauge nicht verändert, durch eine weingeistige Kalilösung aber in Chlorkalium und die gasförmige Verbindung C^4H^3Cl zerlegt. Man hat in letzterer Zeit versucht, die holländische Flüssigkeit als anästhesirendes Mittel anzuwenden, doch darf sie in dieser Beziehung nicht mit dem damit isomerischen gechlorten Chloräthyl (vgl. § 152), dem wesentlichen Bestandtheile des Aran'schen Aethers, verwechselt werden. — Die Zusammensetzung der holländischen Flüssigkeit entspricht den Verhältnissen C^2H^2Cl oder $C^4H^4Cl^2$. Mit Zugrundlegung der ersteren Formel hat man derselben den rationellen Namen Elaylchlorür oder Chlorelayl = C^2H^2, Cl oder ElCl, mit Zugrundlegung der zweiten den Namen Chloräthérin oder Chloräthylen = C^4H^4, Cl^2 gegeben. Aus dem Verhalten derselben gegen Kalium und gegen eine weingeistige Kalilösung geht aber hervor, dass dieser Körper keineswegs die einfache Zusammensetzung habe, welche durch die obigen rationellen Namen ausgedrückt wird, sondern dass dessen Bildung aus Aethylen und Chlor nach der Gleichung

Verschiedene Ansichten über deren chemische Constitution.

$$C^4H^4 + 2Cl = (C^4H^3, Cl + HCl)$$

stattfinde und das Product folglich eine Verbindung zweiter Ordnung sei. Als eine weitere Folgerung würde sich ferner ergeben, dass auch dem Aethylen, also der materiellen Grundlage des ölbildenden Gases, wahrscheinlich nicht die einfache Formel C^4H^4, sondern die complexere H, C^4H^3 zukomme. Giebt man nun der Verbindung C^4H^3 den Namen Acetyl (Liebig) oder Vinyl (Kolbe), so ist Aethylen Acetyl- oder Vinylwasserstoff, die holländische Flüssigkeit: Chloracetyl-Chlorwasserstoff oder Chlorvinyl-Chlorwasserstoff = $C^4H^3, Cl + HCl$.

Sumpf- oder Grubengas.

Wird ölbildendes Gas durch ein glühendes Rohr strömen gelassen, so verwandelt es sich unter Ausscheidung der Hälfte seines Kohlenstoffgehaltes in C^2H^4, dieselbe wenig leuchtende Gasart, welche wegen ihrer Entstehung in Sümpfen und Morästen als Folge der Verwesung organischer Stoffe auch Sumpfgas, und wegen des Vorkommens in den Klüften der Steinkohlenflötze Grubengas genannt wird. Es ist zu 60—80 % im Leuchtgas enthalten, wird aber rein gewonnen, wenn ein Gemeng aus 2 Th. krystallisirtem essigsaurem Natron, 2 Th. Kalihydrat und 3 Th. Aetzkalk erhitzt und das sich hierbei entwickelnde Gas unter Wasser aufgefangen wird. Es entstehen hierbei aus 1 Aeq. Essigsäure, $C^4H^3O^3$, unter Theilnahme von 1 Aeq. Wasser, 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Sumpfgas, nämlich $C^4H^3O^3 + HO = 2CO^2 + C^2H^4$. Das Gruben- oder Sumpfgas ist geruch-, farb- und geschmacklos, nicht positiv giftig, von einem spec. Gew. = 0,559, entzündlich und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme; in sehr hoher Temperatur, so z. B. beim Hindurchleiten durch weissglühende Röhren, wird es in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt, dessen Volum doppelt so gross ist, als das des ursprünglichen Gases. Chlorgas ist im Dunkeln ohne Wirkung auf Grubengas, im Lichte jedoch wird es zersetzt, und zwar bei günstigen Verhältnissen unter Explosion. Von rauchender Schwefelsäure wird es nicht absorbirt. Gleichwie mehrere Gründe für die Ansicht sprechen, das ölbildende Gas als Vinyl- oder Acetylwasserstoff = H, C^4H^3 zu betrachten, so ist es auch nicht minder wahrscheinlich, dass dem Grubengas die rationelle Formel H, C^2H^3 zukomme, d. h. dass dessen materielle Grundlage Methylwasserstoff sei.

Anderweitige Umwandlungsproducte der Alkohole durch Schwefelsäure.

§ 144. In Berührung mit einer beschränkten Menge höchst concentrirter Schwefelsäure (HO, SO^3) werden die Alkohole gleichmässig zersetzt, die Hälfte des Sauerstoffes tritt in Verbindung mit der zur Wasserbildung nöthigen Wasserstoffmenge in Form von Wasser aus, wodurch ein Theil der Säure in dreifach-gewässerte Schwefelsäure verwandelt wird, während der Rest mit einem andern Theile Schwefelsäure sich zu einer gepaarten Schwefelsäure verbindet, deren Sättigungscapacität halb so gross ist als die der darin enthaltenen Schwefelsäure, nämlich:

$$\overbrace{C^2H^4O^2}^{\text{Holzalkohol.}} + 3HOSO^3 = \overbrace{HO\,(C^2H^3OSO^3)\,SO^3}^{\text{Methylschwefelsäure.}} + 3HO,SO^3;$$

$$\overbrace{C^4H^6O^2}^{\text{Weinalkohol.}} + 3HOSO^3 = \overbrace{HO\,(C^4H^5OSO^3)\,SO^3}^{\text{Aethylschwefelsäure.}} + 3HOSO^3;$$

$$\overbrace{C^{10}H^{12}O^2}^{\text{Fuselalkohol.}} + 3HOSO^3 = \overbrace{HO\,(C^{10}H^{11}OSO^3)\,SO^3}^{\text{Amylschwefelsäure.}} + 3HOSO^3.$$

Wird die Mischung, worin die aus der wechselseitigen Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und des Alkohols hervorgegangenen Producte, also die gepaarte und die gewässerte Schwefelsäure enthalten sind, mit Wasser verdünnt und darauf mit einer anorganischen Base neutralisirt, so werden zwei Salze gebildet, nämlich ein schwefelsaures, aus der Neutralisation der gewässerten Schwefelsäure hervorgehend, welches, wenn Kalk, Baryt oder Bleioxyd zur Neutralisation angewandt wurden, wegen seiner Unlöslichkeit zu Boden fällt, und ein gepaart-schwefelsaures, durch die Neutralisation der gepaarten Schwefelsäure erzeugt, welches gelöst bleibt und durch Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten werden kann. Es stellt dieses letztere Salz demnach eine Art Doppelsalz dar, worin der Paarling die eine Base ist, somit als das basische Oxyd eines organischen Radicals sich betrachten lässt und demgemäss auch benannt und bezeichnet werden kann, nämlich:

$$C^2H^3O \;=\; C^2H^3,O \;=\; MeO \text{ oder Methyloxyd,}$$
$$C^4H^5O \;=\; C^4H^5,O \;=\; AeO \text{ oder Aethyloxyd,}$$
$$C^{10}H^{11}O = C^{10}H^{11},O = AmlO \text{ oder Amyloxyd,}$$

und jene Doppelsalze wären demnach, wenn M irgend ein basisches Metall bedeutet,

$$MeOSO^3,MOSO^3;\;\; AeOSO^3,MOSO^3;\;\; AmlOSO^3,MOSO^3;$$

oder, wenn man die gepaarte Schwefelsäure als das eine, die anorganische Base als das andere Glied der Verbindung betrachtet,

$$MO\,(MeO\,2SO^3) \text{ u. s. w.}$$

Durch verdünnte Schwefelsäure kann, wenn Baryumoyyd oder auch kohlensaurer Baryt zur Neutralisation angewandt wurde, das Baryumoxyd aus der Verbindung abgeschieden und die gepaarte

Schwefelsäure isolirt werden, nämlich, äthylschwefelsauren Baryt als Beispiel genommen:

Aethylschwefelsäure.

$$BaO(AeO\,2SO^3) + HOSO^3 + x\,Wasser =$$
$$BaOSO^3 + HO(AeO\,2SO^3) + x\,Wasser\ u.\ s.\ w.$$

Durch behutsames Verdunsten kann die Aethylschwefelsäure bis zu einem spec. Gewicht = 1,215 concentrirt werden, bei welchem Concentrationsgrade sie nur noch 31,5 % = 5 Aequiv. Wasser zurückhält. Wird diese Flüssigkeit in einem Oelbade schnell erhitzt, so tritt das organische Oxyd aus der Verbindung aus, verwandelt sich aber in demselben Momente in einen neuen Körper, dem alle basischen Eigenschaften abgehen, und welcher Aether genannt wird. Man erhält auf diese Weise aus wasserhaltiger

Methylschwefelsäure = $HO(MeO\,2SO^3) + 5HO$
Holzäther = C^2H^3O und $2(3HO, SO^3)$,
Aethylschwefelsäure = $HO(AeO\,2SO^3) + 5HO$
Weinäther = C^4H^5O und $2(3HO, SO^3)$,
Amylschwefelsäure = $HO(AmlO\,2SO^3) + 5HO$
Fuseläther = $C^{10}H^{11}O$ und $2(3HO, SO^3)$.

Hält die zu erhitzende Aetherschwefelsäure mehr Wasser zurück, als die oben angegebene Menge, so erhält man bei dessen Erhitzung nicht Aether, sondern Alkohol, indem das organische Oxyd, im Momente seines Freiwerdens Wasserelemente assimilirend, sich in diesen umsetzt. Man hat aus diesen und anderen, später noch zu erwähnenden Verhältnissen den Schluss gezogen, dass die Alkohole als die Hydrate der betreffenden organischen Oxyde zu betrachten seien, und sie auch demgemäss mit den speciellen Namen

Die Alkohole sind keine Hydrate.

Methyloxydhydrat = HO, C^2H^3O oder HO, MeO,
Aethyloxydhydrat = HO, C^4H^5O oder HO, AeO,
Amyloxydhydrat = $HO, C^{10}H^{11}O$ oder $HO, AmlO$

belegt. Dieser Schluss ist aber aus vielen Gründen unstatthaft. Man muss vielmehr annehmen, dass der Alkohol zum Hydrate des organischen Oxyds sich ähnlich verhalte, wie der Aether zum organischen Oxyd selbst, d. h. dass beide isomer, aber nicht identisch seien, dass also Weinalkohol, $C^4H^6O^2$, und Aethyloxydhydrat in gleicher Beziehung zu einander stehen, wie Zucker = $C^6H^6O^6$ und Aethylkohlensäure = $HO(C^4H^5O\,2CO^2)$, vergl. § 146.

Aether purus.

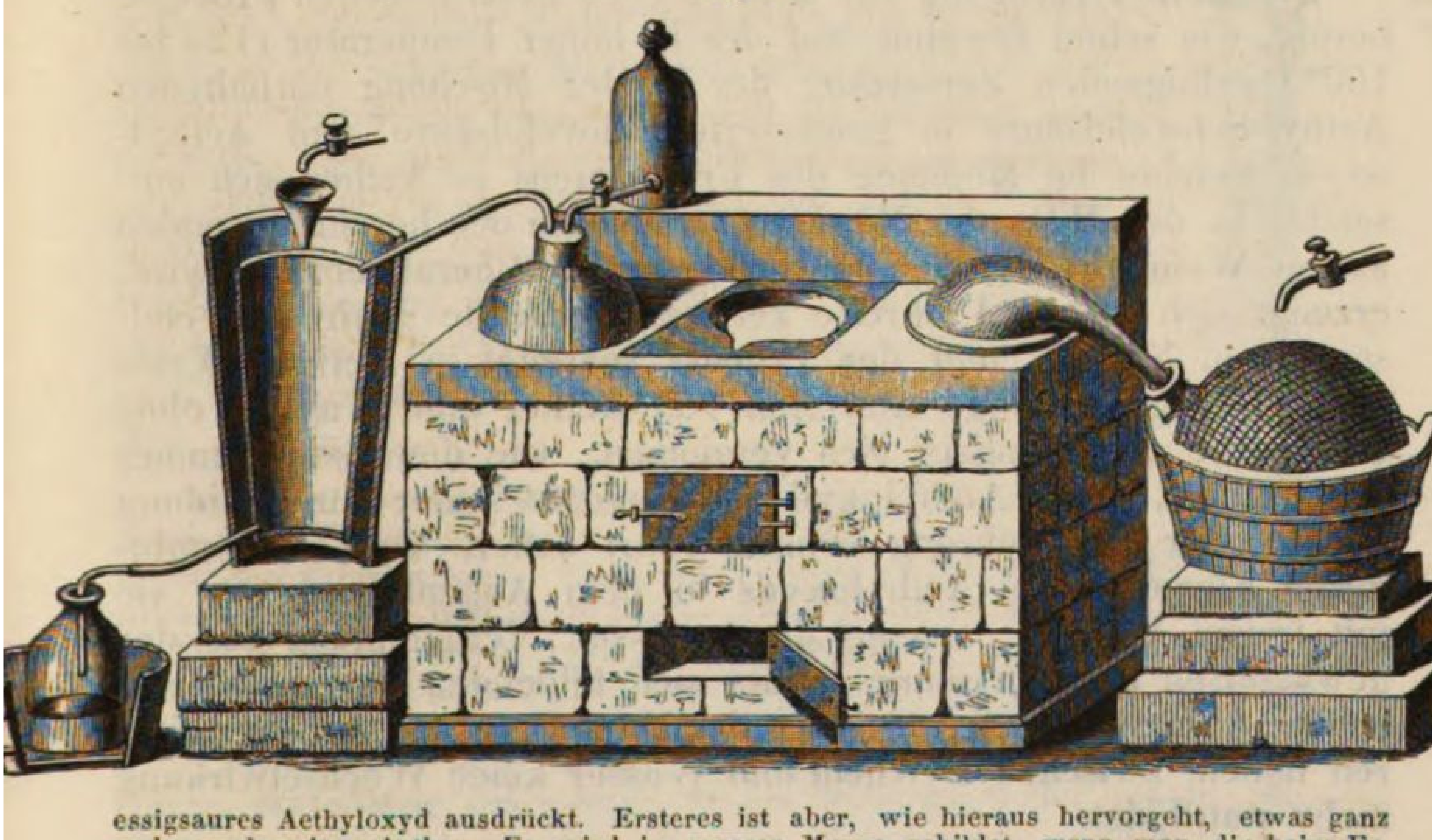
§ 145. Von den genannten Aetheren ist der Weinäther, gewöhnlich kurzweg Aether (*Aether purus*), ehemals fälschlich Schwefeläther (*Aether sulfuricus*)*) genannt, in practischer wie

*) *Aether sulfuricus* bedeutet nämlich nach dem Principe der gegenwärtigen chemischen Nomenclatur so viel als schwefelsaures Aethyloxyd, ähnlich wie *Aether aceticus*

in theoretischer Beziehung bei weitem der wichtigste. Er ist nächst Wasser und Weingeist eines der am allgemeinsten angewandten Lösungsmittel, auch an und für sich ein sehr wichtiger Arzneikörper. Mehr als irgend eine andere organische Verbindung ist der Weinäther Gegenstand der Forschungen der ausgezeichnetsten Chemiker gewesen, und es knüpfen sich an die ausserordentlich zahlreichen Arbeiten, welche behufs der Ermittelung des Vorgangs seiner Entstehung und seiner chemischen Verhältnisse unternommen worden sind, die wichtigsten und folgenreichsten Entdeckungen im Gebiete der organischen Chemie.

Darstellung des reinen Aethers. Der Weinäther wird in grossem Maassstabe auf eine sehr einfache Weise bereitet. Ein Gemeng aus 4 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 3 Gewichtstheilen Weingeist von 85 % Weingeistgehalt wird in einem Destillirapparat aus Kupfer, Blei oder Glas zum Sieden (140° C.) gebracht, darauf in die siedende Mischung in einem dünnen Strahle fortdauernd von demselben Weingeiste einfliessen gelassen und das Sieden dabei ununterbrochen unterhalten. In pharmaceutischen Laboratorien gebraucht man am zweckmässigsten einen gläsernen Kolben mit kurzem und weitem Halse, auf dessen Mündung ein dreifach-tubulirter, helmförmiger, aus Kupfer gefertigter Aufsatz mittelst Leinmehlkittes luftdicht auflutirt ist, dessen Abzugsrohr in ein mit kaltem Wasser umgebenes Kühlrohr aus Blei oder Zinn einmündet. Der eine Tubus des Helms ist zur Aufnahme des Zuflussrohrs, der andere zur Aufnahme eines bis in die Mischung

Fig. 80.



essigsaures Aethyloxyd ausdrückt. Ersteres ist aber, wie hieraus hervorgeht, etwas ganz anderes als reiner Aether. Es wird in grosser Menge gebildet, wenn man die beim Erhitzen von rauchender Schwefelsäure sich entwickelnden Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch reinen Aether absorbiren lässt. Es ist eine im Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche mit Wasser erhitzt in Weingeist, Schwefelsäure und Isäthionsäure sich umwandelt. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen C^4H^5O, SO^3 oder $AeO\,SO^3$.

tauchenden Thermometers bestimmt. Die Operation wird so lange unterhalten, bis die zur Verwendung bestimmte Weingeistmenge verbraucht ist, und man hat dabei nur darauf zu sehen, den Weingeistzufluss so zu reguliren, dass der Siedepunkt möglichst wenig von 140° C. sich entferne (vergl. Fig. 80).

Reinigung des Aethers.

Das gewonnene Destillat, aus Aether, Wasser und unverändertem Weingeist bestehend, nicht selten aber auch etwas schwefelige Säure enthaltend, wird in dem S. 60 beschriebenen Cylinder mit $^1/_3$ dünner Kalkmilch vermischt und aus dem Wasserbade ein Drittel abdestillirt. Dieses Destillat zeigt bei + 17,5° C. ein spec. Gewicht = 0,725 — 0,730. Nach Hinwegnahme dieses Destillats wird die Destillation fortgesetzt, so lange als noch etwas Geistiges übergeht, dabei aber dieses Destillat in zwei Theile fractionirt. Die erste Portion wird zuerst allein in den wohlgereinigten Cylinder zurückgegeben, etwas staubig trocknes Chlorcalcium zugesetzt und die Hälfte abdestillirt. Diese zeigt ein spec. Gewicht von 0,810—0,815 und kann als Aetherweingeist verbraucht werden. Hierauf wird die zweite Portion, welche keinen Aether enthält, durch den Tubus des Helms zu dem in dem Cylinder befindlichen Reste gegossen und mit der Rectification fortgefahren, so lange als noch Weingeist abdestillirt, das Destillat aber gleichfalls fractionirt, die erste Portion als hinreichend starker Weingeist von Neuem zur Aetherbereitung verwandt, die zweite für sich aufbewahrt, bis eine zur Concentration hinreichende Menge sich aufgesammelt hat.

Vorgang bei der Aetherbildung.

Die Aethererzeugung bei dem so eben beschriebenen Processe beruht, wie schon erwähnt, auf der in hoher Temperatur (120 bis 160°) erfolgenden Zersetzung der in der Mischung enthaltenen Aethyl-Schwefelsäure in gewässerte Schwefelsäure und Aethyloxyd, welches im Momente des Freiwerdens zu Aether sich umsetzt. In der Mitte der Mischung, wo durch den hereinfliessenden kalten Weingeist die Temperatur unter 120° herabgebracht wird, erzeugt sich die im Umkreise zersetzt werdende Aethylschwefelsäure von Neuem, und der Process schreitet in stetiger Weise fort. Das gleichzeitige Auftreten von Aether und Wasser, ohne dass beide zu Weingeist sich vereinigen, wie diess sonst immer der Fall ist, wenn Aethyloxyd im Momente seiner Ausscheidung mit Wasser in Berührung kommt, rührt daher, dass die combinirten Elemente des Aethyloxyds in dem Augenblicke, wo sie mit freiem Wasser, erzeugt durch dessen Verdampfung aus der gewässerten Schwefelsäure, in der sich bildenden Aethergasatmosphäre zusammentreffen, bereits die Umsetzung zu Aether erfahren haben, zwischen welchem und Wasser keine Wechselwirkung mehr stattfindet.

Der reine Weinäther ist eine farblose, höchst subtile, neutrale Flüssigkeit von sehr durchdringendem, angenehmem Ge-

ruche und brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,725 bei + 17,5° C., siedet bei + 36°, erstarrt bei — 44°, ist äusserst leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender russender Flamme; sein Dampf giebt mit Luft gemengt eine bei Annäherung eines Lichtes heftig explodirende Mischung. Aether muss daher aus diesem Grunde mit der grössten Behutsamkeit und Vorsicht gehandhabt, und bei der Bereitung wie bei der Aufbewahrung die Annäherung eines brennenden Körpers auf das Sorgfältigste vermieden werden. — Mit Weingeist ist der Aether in jedem Verhältnisse mischbar; eine Mischung aus 1 Gewichtstheile Aether und 3 Gewichtstheilen höchst rectificirtem Weingeist führt in der preussischen Pharmakopöe den Namen *Spiritus aethereus*, in der österreichischen *Spiritus Aetheris*; richtiger würde sein *Aether spirituosus*. Werden reiner Aether und Wasser zu gleichen Volumtheilen mit einander geschüttelt, so bilden sich bei ruhigem Stehen zwei Schichten, eine untere, eine Auflösung von Aether in Wasser, eine obere, eine Auflösung von Wasser in Aether, und das Volum des letzteren nimmt um $^1/_{10}$ ab. Nach den Versuchen von Mohr ist ein Gewichtstheil Aether in 18,8 bis 19,7 Gewichtstheilen Wasser löslich. Eigenschaften des Aethers.

Der Weinäther ist an seinen eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten leicht erkenntlich. Die Reinheit ergiebt sich aus dem Geruche, dem spec. Gewichte und dem Verhalten gegen Wasser: Man giesst in einen schmalen Messcylinder, welcher in zwei gleiche Hälften *a—b* und *b—c* (Fig. 81) getheilt und dessen obere Hälfte wieder in 10 Th. graduirt ist, zunächst destillirtes Wasser bis *b* und darauf Aether bis *c* und schüttelt — es darf von letzterem nur etwa der zehnte Theil verschwinden, gegenfalls ist der Aether weingeisthaltig. Man giesst den Messcylinder in eine kleine flache Schaale aus und lässt den Aether verdunsten — der wässerige Rückstand darf Lackmuspapier nicht röthen, auch auf dessen Oberfläche keine Oelhaut sich zeigen. Prüfung des Aethers.

Fig. 81.



Der Holz- oder Methyläther, von gleicher procentischer Zusammensetzung wie der Weinalkohol, ist unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig und wird bei — 12° noch nicht flüssig. — Der Fusel- oder Amyläther ist schwierig zu isoliren, daher rücksichtlich seiner speciellen Eigenthümlichkeiten noch wenig untersucht. Methyl- und Amyläther.

§ 146. Das in den Aetherschwefelsäuren oder sauren Aethersalzen enthaltene organische Oxyd kann noch auf andere Säuren übergetragen und so eine grosse Anzahl von analogen Aethersäuren erzeugt werden, welche durch Neutralisation mit anorganischen Basen eben so viel verschiedene Reihen von Doppel-

Aethersäuren und Aethersalze.

salzen liefern, die den ätherschwefelsauren Doppelsalzen ähnlich sich verhalten. Noch häufiger aber gelingt es, Verbindungen des organischen Oxyds mit 1 Aequiv. Säure zu gewinnen, welche dann neutral sind und die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, richtiger neutrale einfache Aethersalze, constituiren, von denen eine ausserordentlich grosse Anzahl bekannt ist. In vielen Fällen gelingt es, die neutrale und die saure Verbindung (wie z. B. mit der Schwefelsäure: $AeO\,SO^3$ und $HO, AeO\,2\,SO^3$, mit der Phosphorsäure: $3\,AeO, PO^5$; $HO\,2\,AeO, PO^5$ und $2\,HO, AeO\,PO^5$; mit der Kleesäure: AeO, C^2O^3 und $HO, AeO\,2\,C^2O^3$, mit der Kohlensäure: $AeO\,CO^2$ und $HO, AeO\,2\,CO^2$, welche letztere übrigens zur Zeit nur als Kalisalz $= KO, AeO\,2\,CO^2$ bekannt ist, das, mit Wasser in Berührung gebracht, sogleich in zweifach-kohlensaures Kali und Weingeist sich umsetzt), in anderen nur die saure (z. B. mit der Wein- und Traubensäure), endlich in noch anderen nur die neutrale zu erhalten, so mit der Essigsäure, Ameisensäure, Butter- und Baldriansäure.

Zusammengesetzte Aethere.

Die neutralen einfachen Aethersalze werden zum Theil auf die Weise bereitet, dass man das saure ätherschwefelsaure Aethersalz, oder überhaupt die rohe Mischung aus dem betreffenden Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure, und ein Alkalisalz der betreffenden Säure in einem Destillationsapparat auf einander einwirken lässt. Unter solchen Verhältnissen entsteht ein saures schwefelsaures Alkalisalz und ein neutrales Aethersalz, welches überdestillirt (Essigäther, Ameisenäther u. a.). In vielen Fällen genügt es auch, die betreffende Säure in mässig concentrirtem Zustande mit der Aethermischung zu digeriren (Butteräther) oder zu destilliren (Essigäther). — Wenn das neutrale Aethersalz nicht flüchtig ist, oder anderweitige specielle Verhältnisse des einen oder des anderen Bestandtheils der Verbindung oder dieser selbst diese Verfahrungsweise unzulässig machen, so muss letztere je nach dem besonderen Falle abgeändert werden, so bei der Darstellung des schwefelsauren, salpetersauren, borsauren, kieselsauren und kohlensauren Aethyloxyds und vieler fettsauren Aethersalze. Im Allgemeinen bietet auch das Iodäthyl (AeI oder C^4H^5, I) in seinem Verhalten zu Silbersalzen ein leichtes Mittel dar zur Darstellung vieler auf anderweitigem Wege nur schwierig zu gewinnender Wein-Aethersalze. Es zerfällt nämlich, mit Silberoxydsalzen zusammengebracht, sehr leicht in Iodsilber und das Aethyloxydsalz der betreffenden Säure. So setzen sich z. B. salpetersaures Silberoxyd und Iodäthyl sogleich um in salpetersaures Aethyloxyd und Iodsilber, nämlich: $AgO\,NO^5 + AeI = AeO\,NO^5 + AgI$ (Löwig). Trockenes säurefreies Silberoxyd und Iodäthyl liefern Iodsilber und Weinäther (A. Wurtz). — Manche organischsaure Aethersalze kommen in Pflanzentheilen fertig gebildet vor; so besteht das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* zum grössten Theile aus salicylsaurem Methyloxyd =

Deren Erzeugung mittelst Silbersalzen.

$C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$. Auch ist es sehr wahrscheinlich, dass die Wohlgerüche, welche manche Früchte (Aepfel, Ananas, Melonen, Quitten, Lindenblüthen u. a.) ausdünsten, obwohl sie bei der Destillation mit Wasser kein ätherisches Oel ausgeben, von in diesen Pflanzentheilen präformirt enthaltenen derartigen Verbindungen herrühren, und in der That ist es in neuerer Zeit gelungen, viele von diesen Parfüms durch Anwendung von solchen auf künstlichem Wege erzeugten Aethersalzen vollständig nachzuahmen. Natürliches Vorkommen.

In Berührung mit Wasser werden die Aethersalze, die sauren und neutralen, mehr oder weniger leicht in Säure und Base zerlegt, welche letztere im Momente des Freiwerdens Wasser assimilirend sich wieder in den Alkohol umwandelt, aus dem sie hervorgegangen*). Diess geschieht noch leichter, wenn anstatt blossen Wassers eine Lösung von Kalihydrat in Wasser oder Weingeist angewandt wird. So geben z. B. Essigäther und Kalihydrat $= C^4H^5O,C^4H^3O^3 + KOHO$, essigsaures Kali und Weinalkohol $= KO,C^4H^3O^3 + C^4H^6O^2$. Dieses Verhalten ist aber dem der neutralen Fette im Verseifungsprocesse höchst ähnlich und hat Veranlassung gegeben, beide Arten von Körpern, die neutralen Aethere und die neutralen Fette, als zu einer und derselben Gattung von organischen chemischen Zusammensetzungen gehörig zu betrachten und sie mit dem generellen Namen Halide, d. h. salzähnliche Stoffe, zu bezeichnen, um dadurch die Aehnlichkeit ihrer Zusammensetzung mit der der Salze auszudrücken, von welchen sie andererseits in Betreff des anderweitigen Verhaltens doch wieder sehr wesentlich abweichen. Zersetzung durch Alkalien.

Einige neutrale Aethere werden theils im reinen, theils im mit Weingeist verdünnten Zustande in der Medicin, sowie auch in Künsten und Gewerben angewandt und zu solchem Zwecke in pharmaceutischen Laboratorien bereitet, so namentlich:

§ 147. 1. Wein-Salpeteräther. Die Salpetersäure und die salpeterige Säure gehen auf mittelbarem Wege mit dem Aethyloxyd Verbindungen ein. Das salpetersaure Aethyloxyd ist eine Entdeckung neuerer Zeit und zuerst von Millon rein dargestellt worden. Das salpetrigsaure Aethyloxyd dagegen ist schon lange bekannt und wurde von jeher unter dem Namen Salpeteräther, Salpeternaphtha begriffen. Keine von beiden Aetherarten ist im reinen Zustande officinell, beide sind aber in dem unter dem Namen *Spiritus Nitri dulcis*, *Spiritus ni-*

*) Die Fähigkeit der flüchtigen Aethersalze, mit vielem Wasser in Berührung von diesem aufgenommen zu werden und allmälig die obenerwähnte Zersetzung zu erleiden, dürfte in vielen Fällen auch der Grund sein, dass, wie so eben erwähnt, manche sonst stark riechende Pflanzenstoffe, deren riechendes Princip von einem derartigen Aethersalze mit flüchtiger organischer Säure ausgemacht wird, bei der Destillation mit Wasser kein oder, bei cohobirter Destillation, doch nur eine sehr unbedeutende Menge ätherisch-öliges Product ausgeben, und das mit dem riechendem Princip angeschwängerte destillirte Wasser allmälig sauer und gleichzeitig geruchlos oder sogar übelriechend wird, letzteres nämlich, wenn dem aus der Zersetzung hervorgehenden Alkohol solcher unangenehmer Geruch zukommt, wie z. B. dem Amyl- oder Fuselalkohol.

Spiritus Aetheris nitrosi. *trico aethereus, Spiritus Aetheris nitrosi* officinellen Präparate enthalten. Die preussische und österreichische Pharmakopöe lassen letzteres durch Destillation einer Mischung aus rauchender Salpetersäure und Weingeist und Rectification des zuvor neutralisirten Destillats bereiten. Zweckmässiger wird man jedoch folgendermaassen verfahren. Man übergiesst in einem passenden Kolben 1 Th. Stärke mit 10 Th. reiner Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. und verschliesst den Kolben mit einem zweifach tubulirtem Kautschukpfropfen. Der eine Tubus wird mittelst eines massiven Glassstabes verschlossen, in den andern wird der kurze Schenkel einer im rechten Winkel gebogenen zweischenkligen Glasröhre gesteckt, deren äusserer längerer Schenkel bis auf den Boden einer 100 Th. höchst rectificirten Weingeistes enthaltenden Flasche reicht. Diese letztere wird mit kaltem Wasser umgeben. Nachdem Alles in der angegebenen Weise vorgerichtet worden, schreitet man zur Erwärmung des die Mischung aus Stärke und Salpetersäure enthaltenden Kolbens vor, und zwar geschieht dieses am besten über der Weingeistlampe, weil man hierbei die Erwärmung am bequemsten reguliren kann. Sobald die Temperatur des Gemisches eine gewisse Höhe erreicht hat, beginnt eine wechselseitige Reaction der Gemengtheile, deren Heftigkeit durch Verminderung oder wohl auch gänzliche Entfernung des Feuers gemildert werden muss. Es wird eine grosse Menge gasförmiger Untersalpetersäure erzeugt, welche, in den Weingeist einströmend, die Bildung von Salpeteräther veranlasst. Sobald auch bei vermehrtem Feuer die Gasentwickelung nur noch sehr schwach vor sich geht, entfernt man den Kolben vom Feuer, stellt die Vorlage lose verschlossen durch 24 Stunden bei Seite, neutralisirt dann durch allmäliges behutsames Zusetzen von Kalkmilch alle freie Säure und rectificirt die klar abgegossene Flüssigkeit aus dem Wasserbade.

Das also gewonnene Präparat ist eine klare, schwach gelblich gefärbte, neutrale, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm ätherischem Geruch und Geschmack und einem spec. Gew. = 0,830—0,835. Durch nochmalige Rectification über staubig trockenem salpetersaurem Kalk kann es bis auf 0,820—0,825 gebracht werden; es ist dann ziemlich wasserfrei, daher auch haltbarer. — Das reine salpetersaure Aethyloxyd besitzt ein spec. Gew. = 1,112, das salpeterigsaure = 0,940 bei + 17° C.

Aether aceticus. § 148. 2. Wein-Essigäther (*Aether aceticus*) oder essigsaures Aethyloxyd (*Acetas aethylicus*) = AeO,AcO^3 oder $C^4H^5O,C^4H^3O^3$. Eine Mischung aus 4 Gewichtstheilen Weingeist von 85 % und 5 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure, durch vorsichtiges Eintragen der letzteren in den ersteren bereitet, wobei es vortheilhaft ist, eine Erhitzung des Gemisches nicht zu vermeiden, wird in einem passenden Destillirkolben mit

kurzem Halse oder bei grösseren Mengen in eine kupferne Destillirblase eingetragen, darauf werden 5 Theile gepulvertes entwässertes essigsaures Natron allmälig zugefügt, und nach aufgesetztem Helme und wohlverwahrten Fugen bei mässigem Feuer 4 Theile abdestillirt. Zu diesem Destillat wird allmälig und in kleinen Portionen unter Umschütteln dünne Kalkmilch zugemischt, bis alle saure Reaction verschwunden, dann werden aus dem Wasserbade 3 Gewichtstheile davon abdestillirt. Dieses Destillat stellt nun einen zur arzneilichen Anwendung vollkommen ausreichend reinen Essigäther dar; er besitzt ein spec. Gewicht = 0,885 bis höchstens 0,890. — Noch bequemer und unter Anwendung einer Retorte gelangt man zu gleichem Ziele, indem man unmittelbar ein Gemisch aus 13 Th. Essigsäure von 33 % Essigsäuregehalt (vergl. § 168), und einer rasch bereiteten Mischung aus 8 Th. Weingeist von 0,833 und 8 Th. englischer Schwefelsäure der Destillation unterwirft und das Destillat wie im Vorhergehenden reinigt. Bereitung des Essigäthers.

Der Essigäther ist eine neutrale, farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem, ätherischem Geruch und erfrischendem Geschmack, besitzt im reinsten Zustande, wie man ihn durch zwei- bis dreimal wiederholtes Waschen mit dem vierten Theile seines Volums destillirten Wassers und nochmalige Rectification über staubig trockenem Chlorcalcium erhält, ein spec. Gew. = 0,892 bei + 16° C., ist mit Weinäther und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, in 11 ½ Gewichtstheilen Wasser löslich (Mohr). Man erkennt den Essigäther als solchen leicht an seinem charakteristischen Geruche; dessen Reinheit ergiebt sich wesentlich aus der Reinheit des Geruchs und dem Verhalten gegen Wasser. Werden nämlich gleiche Volume davon und Wasser in einem schmalen Messcylinder, welcher zunächst in zwei Hälften und dessen obere Hälfte dann in sieben Theile getheilt ist (vergl. Fig. 81), mit einander geschüttelt, so muss die Volumverminderung, welche der aufschwimmende Aether erfahren, zwischen $\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{6}$ betragen — eine grössere Volumverminderung deutet auf einen Gehalt an Weingeist, eine geringere auf einen Gehalt an Weinäther. Das Gemenge selbst darf Lackmuspapier nicht röthen. Das spec. Gewicht selbst kann aber beim Essigäther nicht maassgebend sein, da leicht durch Zusatz von wasserhaltigem Weingeist und Weinäther jedes beliebige spec. Gewicht erzielt werden kann. Eigenschaften und Prüfung.

§ 149. 3. Wein-Ameisenäther (*Aether formicus*) oder ameisensaures Aethyloxyd = C^4H^5O,C^2HO^3. Man bereitet den Ameisenäther ganz in derselben Weise wie den Essigäther mit Anwendung von ameisensaurem Natron (7 Th. Weingeist von 88 %, 11 Th. Schwefelsäure und 8 Th. entwässertes ameisensaures Natron) oder von Ameisensäure von 1,07 spec. Gew. Er ist im reinsten Zustande eine farblose, leicht bewegliche Flüssig-

Ameisenäther.

keit von eigenthümlichem, durchdringend arakähnlichem Geruch, besitzt ein spec. Gew. = 0,918 bei + 17°, siedet bei + 56°, ist leicht entzündlich, mit Aether, Essigäther und Weingeist, nicht aber mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Der Ameisenäther wird fast ausschliesslich bei der Fabrication künstlichen Rums benutzt und ist zu solchem Zwecke hinreichend stark, wenn er beim Schütteln mit einem gleichen Volum einer gesättigten Kochsalzlösung in der S. 243 beschriebenen Probirröhre die Hälfte seines Volums Aether abscheidet. Man erhält ihn von solcher Stärke, wenn man bei obigen Verhältnissen anstatt 7 Th. Weingeist 10 Th. davon anwendet. Bei nicht hinreichender Entwässerung wird er leicht sauer. Der Ameisenäther ist übrigens mit dem essigsauren Methyloxyd ($C^2H^3O, C^4H^3O^3$) isomer.

Butteräther.

4. **Wein-Butteräther** (*Aether butyricus*) oder **buttersaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^8H^7O^3$. Um diesen Aether zu bereiten, verfährt man wie bei der Darstellung des Essigäthers, nur dass anstatt 5 Th. entwässerten essigsauren Natrons 7 Th. trokkenes buttersaures Salz angewandt werden. Hat man Buttersäurehydrat vorräthig, so kann man noch kürzer auf die Weise zu Werke gehen, dass man 2 Th. davon in dem gleichen Gewichte alkoholisirten Weingeistes löst, der Lösung 1 Th. concentrirte Schwefelsäure zufügt und das Gemeng eine kurze Zeit auf dem Wasserbade bis etwa 80° erwärmt. Man lässt dann erkalten, nimmt den aufschwimmenden Aether ab, schüttelt ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in 3 Th. Wasser, wovon man so viel anwendet, als zur Abstumpfung aller freien Säure erforderlich, trennt dann den aufschwimmenden Aether mittelst eines Scheidetrichters und rectificirt. — Es ist eine farblose, sehr bewegliche, entzündliche Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruche und gleichzeitig auch nach Rum, besitzt ein spec. Gew. = 0,90, siedet bei + 110° C., ist in Wasser wenig löslich, wohl aber in Weingeist in allen Verhältnissen.

Baldrianäther.

§ 150. 5. **Amyl-Baldrianäther** (*Aether amylo-valerianicus s. Valerianas amylicus*) = $C^{10}H^{11}O, C^{10}H^9O^3$. Vier Gewichtstheile gereinigten Amylgeistes (Fuselalkohol), dessen Siedepunkt 132 bis 133° C. entspricht, werden mit einer erkalteten Mischung aus 12 Gewichtsth. englischer Schwefelsäure und 4 Gewichtsth. Wasser vermischt, nach 24 Stunden wird diese Mischung unter fortdauerndem Umrühren in einem dünnen Strahl in eine Auflösung von 9 Gewichtstheilen zweifach-chromsauren Kali's in der 10—12fachen Menge Wasser eingetragen und mit dem Umrühren fortgefahren, bis die anfangs orangegelbe Flüssigkeit dunkelgrün geworden. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, wird die gesammte Flüssigkeit in eine kupferne Destillirblase gegossen, eine zweite Mischung aus abermals 4 Gewichtstheilen gereinigten Amylalkohols und 4 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure, welche vorher mit 1 Gewichtstheil Wasser verdünnt worden, zugefügt und nach einer

Weile die Destillation vorgenommen. Diese wird so lange fortgesetzt, bis ungefähr die Hälfte der gesammten Flüssigkeit überdestillirt ist. Darauf wird der aufschwimmende Aether abgenommen, mit einer wässerigen Auflösung von kohlensaurem Natron gewaschen und endlich für sich rectificirt. — Der also gewonnene Baldrianäther ist eine ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von durchdringendem äpfel- und ananasähnlichem Geruche, leichter als Wasser und bei 196° siedend. Nicht selten enthält derselbe eine nicht unbedeutende Menge Baldrianaldehyd, welches damit isomer ist, demselben auch im Geruche sehr ähnelt, beigemischt, in welchem Falle der Siedepunkt bedeutend niedriger ausfällt, als so eben angegeben, indem der Siedepunkt dieses letzteren den des Wassers nur wenig übersteigt. Besonders viel Baldrianaldehyd wird erzeugt, wenn man die ganze Menge des Amylgeistes sogleich der Chromsäuremischung zusetzt. Bei dem obigen Verfahren dagegen wird die erste Portion des Amylgeistes zunächst zu Baldriansäure oxydirt (vergl. S. 233) und durch diese dann die zweite Portion des ersteren ätherificirt. In dem wässerigen Destillat, von dem der aufschwimmende Aether getrennt worden ist, ist übrigens noch ein nicht ganz unbedeutender Antheil Baldriansäure aufgelöst, daher auch dessen saure Reaction. Um diese nicht verloren zu geben, kann man damit wie in dem betreffenden Abschnitte näher angegeben, verfahren. Baldrianäther.

Hat man Baldriansäure vorräthig, so kann das baldriansaure Amyloxyd auf kürzerem Wege auch folgendermaassen bereitet werden: 1 Gewichtstheil reines Fuselöl wird mit gleichviel englischer Schwefelsäure vorsichtig gemischt, zu der erkalteten Mischung 1¼ Th. Baldriansäurehydrat zugefügt und das Ganze hierauf einige Minuten hindurch im Wasserbade erwärmt. Man mischt nun etwas Wasser hinzu, wobei das unreine baldriansaure Amyloxyd sich abscheidet. Es wird mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und darauf rectificirt (Fehling).

§ 151. 6. Das in der Parfümerie und Conditorei unter dem Namen *Pear Oil* (Birnenöl) angewandte Präparat besteht im Wesentlichen aus einer Auflösung von essigsaurem Amyloxyd (*Aether amylo-aceticus s. Acetas amylicus*) = $C^{10}H^{11}O, C^4H^3O^3$ und essigsaurem Aethyloxyd in Weingeist. Zur Darstellung des ersteren wird, nach Fehling, ein Pfund reiner Eisessig mit dem gleichen Gewichte durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gereinigten und bei 125—128° C. abdestillirten Kartoffelfuselöls gemischt und ½ Pfund Schwefelsäure zugesetzt. Man digerirt die Mischung einige Stunden bei 125°, worauf sich das essigsaure Amyloxyd, besonders auf Zusatz von etwas Wasser ausscheidet. Man reinigt es durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und darauf folgende Rectification. — Es ist eine farblose, dünne, auf Wasser Amyl-Essigäther.

aufschwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruche, siedet bei 125° C.

Birnenöl. Behufs der Darstellung des Birnenöls werden 15 Th. dieses Aethers mit ½ Th. Essigäther und 100 Th. reinem Weingeist gemengt.

§ 152. Der Sauerstoff in den Aetherbasen kann durch Schwefel, Selen, Tellur, ebenso durch Chlor, Brom, Iod, Cyan ausgetaucht werden, wodurch den anorganischen Haloidsalzen (S. 78) entsprechende Verbindungen entstehen, nämlich Schwefel-, Chlor-, Brom-, Iod- und Cyanäthyl u. s. w.

Schwefeläthyl. Das Schwefeläthyl, AeS, wird durch trockene Destillation eines Gemenges aus Einfach-Schwefelkalium (KS) und wasserleerem schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali ($KO\,AeO, 2SO^3$) gewonnen. Bei Anwendung von Kaliumsulfhydrat (KS, HS) anstatt KS erhält man Aethyl-Sulfhydrat oder wasserstoffschwefeliges Schwefeläthyl (AeS, HS), welches gegen anorganische basische Oxyde wie eine Säure sich verhält und, damit in Berührung, die Bildung von Wasser und einem Doppel-Sulfurete, einem sogenannten Mercaptid, veranlasst, z. B. AeS, HS + HgO = HO + AeS, HgS. Das Aethylsulfhydrat wurde nämlich von Zeise, dem Entdecker desselben, ursprünglich Mercaptan genannt, von *Mercurium captans*, weil es mit grosser Heftigkeit auf Quecksilberoxyd einwirkt, die eben beispielsweise angeführte Verbindung hervorrufend. Andere nannten es Aethylschwefelwasserstoffsäure = H, AeS^2. — Durch Destillation von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali mit Zwei- und Dreifach-Schwefelkalium erhält man Zwei- und Dreifach-Schwefeläthyl (Thialöl), eine farblose Flüssigkeit von starkem knoblauchartigen, dem der *Asa foetida* ähnlichen Geruche.

Iodäthyl. Das Iodäthyl, AeI, welches sich zur Darstellung vieler zusammengesetzter Weinätherarten so vortrefflich eignet, wird am zweckmässigsten nach folgendem, von Marchand angegebenen Verfahren bereitet. Man füllt eine Flasche zu ⅚ mit wasserleerem Weingeiste, löst in diesem $^1/_{50}$ Iod auf und setzt dann, sobald kein unaufgelöstes Iod sich mehr am Boden befindet, ⅕ vom genommenen Weingeist Phosphor hinzu, verschliesst das Gefäss und lässt stehen, bis die Flüssigkeit unter Bildung von Iodäthyl und Aetherphosphorsäure farblos geworden. Man giesst hierauf einen Theil von dieser Flüssigkeit in eine andere Flasche ab, löst abermals $^1/_{50}$ Iod darin auf, fügt die Lösung zu dem Reste, welcher sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, und wiederholt dieses so oft, bis man etwa 66 Gewichtsth. Iod auf je 100 Gewichtsth. Weingeist verbraucht hat. Das Iod unmittelbar in die Flasche einzutragen, worin sich der Phosphor am Boden befindet, ist wegen der starken Erhitzung, welche beim Zusammentreffen von festem Iod und Phosphor eintritt, nicht rathsam. Die Flüssigkeit nimmt zuletzt eine ölartige Consistenz an und löst in diesem Zustande viel Phosphor auf, so dass sie an der Luft raucht. Sie wird deshalb von dem auf dem Boden befindlichen unaufgenommenen Phosphor abgegossen und vor der Destillation noch mit ein wenig alkoholischer Iodlösung versetzt, um den gelösten Phosphor zu binden. Hierauf werden etwa ⅘ der Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat wird mit Wasser versetzt und das sich abscheidende Iodäthyl nach wiederholtem Schütteln mit einer neuen Portion Wasser über Chlorcalcium getrocknet. Durch Schütteln mit Quecksilber kann etwa vorhandenes freies Iod entfernt werden. —

Es ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 1,92 spec. Gew. bei 23,3° C., durchdringendem, ätherartigem Geruch, siedet bei 64,6°, ist nicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, mit Weingeist und Aether mischbar. Mit der Luft in Berührung färbt es sich allmälig durch freiwerdendes Iod röthlich, Chlor verwandelt es unter Abscheidung von Iod in Chloräthyl, durch Kalium wird es nicht zersetzt.

Das Chloräthyl, AeCl, auch leichter Salzäther genannt, wird bereitet, indem man abgekühlten stärksten Weingeist mit Chlorwasserstoffgas, welches man zunächst behufs vollständiger Austrocknung durch englische Schwefelsäure strömen lässt, sättigt und das Gemisch in einem Kolben erwärmt, welcher durch Gasleitungsröhren mit drei Flaschen verbunden ist, wovon die erstere grössere Wasser von 25—30° Temperatur enthält, die zweite conc. Schwefelsäure, die dritte endlich in eine Kältemischung taucht. In dieser letzteren Flasche sammelt sich das Chloräthyl, während in der ersteren die Salzsäure und der Weingeist condensirt werden, in der zweiten aber das Wasser zurückgehalten wird. Chloräthyl.

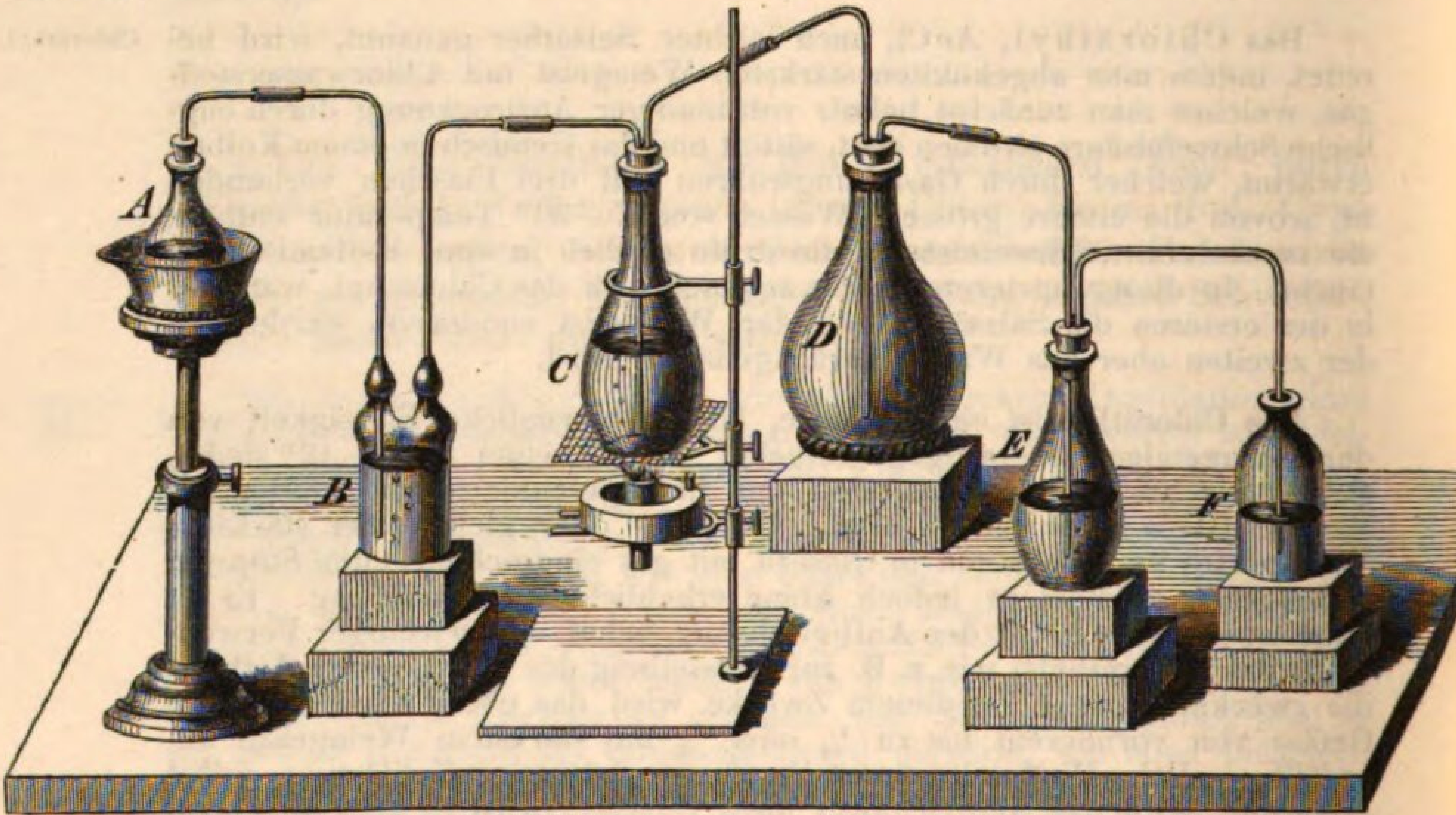
Das Chloräthyl ist eine farblose, höchst bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem ätherartigen Geruche, welche schon bei + 12° siedet, sich daher auch zur Sommerszeit nur in zugeschmolzenen Röhren aus starkem Glase aufbewahren lässt. Mit halb- oder gleichsoviel stärksten Weingeistes vermischt und in Gläsern mit gut eingeschmirgelten Stöpseln aufbewahrt, erleidet es jedoch keine erhebliche Verminderung. Es ist daher auch diese Form der Aufbewahrung behufs anderweitiger Verwendung des Chloräthyls, wie z. B. zur Darstellung des Aran'schen Aethers, die zweckmässigste. Zu diesem Zwecke wird das oben erwähnte dritte Gefäss von vornherein bis zu $^1/_4$ oder $^1/_3$ mit stärkstem Weingeiste angefüllt. — Beim Hindurchströmen durch eine wässerige Kalilösung, selbst erwärmte, wird das Aethylchlorür nicht zersetzt; wird es aber in einem wohlverschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung längere Zeit digerirt, so zerfällt es in Chlorkalium und Weinäther. Lässt man Chloräthylgas über in einer Glasröhre gelinde erhitzten Natronkalk streichen, so entstehen Chlornatrium, Wasser und ölbildendes Gas, welches letztere sich auf diesem Wege leicht und von grosser Reinheit gewinnen lässt.

Lässt man Chloräthylgas gleichzeitig mit Chlorgas in einem Ballon zusammentreten, so findet bei Ausschluss des directen Sonnenlichtes zwischen beiden keine Wechselwirkung statt; diese tritt aber ein, sobald das Gemenge den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, und dauert auch dann im Schatten fort. Man erhält, wenn das Chloräthylgas immer im Ueberschuss vorhanden ist, neben Chlorwasserstoff eine Verbindung, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C^4H^4Cl^2$ entspricht, für welche aber Regnault, der Entdecker derselben, die rationelle Formel $C^4{}^{H^4}_{Cl}Cl$ aufstellt, d. h. Chloräthyl, worin 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor substituirt ist, und demgemäss einfach-gechlortes Chloräthyl nennt. Von Anderen ist es Chloräthylchlorür, Aldehydchlorid und Chloraldehyd (nicht mit dem sauerstoffhaltigen oder gechlorten Chloraldehyd zu verwechseln) genannt worden. Unabhängig von der dauernden Einwirkung des Sonnenlichtes wird dieser Körper auch gebildet, wenn man Chloräthylgas in eine mässig erwärmte chlorentwickelnde Mischung einströmen lässt und den Apparat so aufstellt, dass derselbe beim Beginnen der Operation der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt ist. Ist die Reaction einmal eingeleitet, so schreitet sie dann ohne weitere Beihilfe des directen Sonnenlichtes fort. Als chlorentwickelnde Mischung nimmt man eine Auflösung von 1 Th. zweifach-chromsaurem Kali in 6 Th. concentrirter roher Salzsäure, und zur Entwickelung des Chloräthyl- Gechlortes Chloräthyl.

gases eine concentrirte Auflösung dieser letzteren in stärkstem Weingeiste. Fig. 82 stellt die Zusammenstellung der zur Ausführung der Operation nöthigen Apparate dar. Die Flasche A enthält die weingeistige Lösung des Aethylchlorürs; sie steht in einer Schaale, worin behufs der Austrei-

Gechlortes Chloräthyl.

Fig. 82.



bung des Aethylchlorürs allmälig nach Bedürfniss warmes Wasser gegeben wird, und ist zunächst mit der Flasche B verbunden, welche zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt ist, das zur Condensation des gleichzeitig mit dem Chloräthyl verdampften Weingeistes bestimmt ist. Die Flasche C enthält die chlorentwickelnde Mischung, der geräumige Ballon D enthält eine 1 Zoll hohe Wasserschicht und dient zur Aufnahme des gechlorten Chloräthyls, welches theils aus C überdestillirt, theils auch unmittelbar sich darin erzeugt. Das Gefäss E enthält eine schwache Kali- oder Natronlauge, um das Chlor und die producirte Chlorwasserstoffsäure, F endlich stärksten Weingeist, um das entweichende Chloräthylgas aufzunehmen, und wird auch zu diesem Behufe gut abgekühlt. Sämmtliche Verbindungsröhren bestehen aus je zwei Theilen, welche durch Kautschukröhren miteinander verbunden sind, sich daher leicht zusammensetzen und schnell auseinandernehmen lassen, so dass die Anwendung von Sicherheitsröhren überflüssig ist. Das überdestillirte gechlorte Aethylchlorür wird mittelst eines Scheidetrichters von dem aufschwimmenden Wasser getrennt, mit kalihaltigem Wasser gewaschen und darauf für sich rectificirt.

Dessen Eigenschaften.

Das einfach-gechlorte Aethylchlorür hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie die holländische Flüssigkeit, entsprechend der empirischen Formel $C^4H^4Cl^2$, aber eine verschiedene Constitution, unterscheidet sich daher auch von dieser in mehreren Punkten wesentlich. Es ist im reinen Zustande, d. h. wenn es vollkommen frei ist von Weingeist, Aethylchlorür und chlorreicheren Substitutionsproducten, ein leichtflüssiges, farbloses Liquidum, welches in Geruch und Geschmack zwar der holländischen Flüssigkeit sehr ähnelt, aber bei einem spec. Gewichte = 1,174 bei + 17° schon bei + 64° siedet und durch eine weingeistige Kalilösung keine Zersetzung erleidet. Es ist in Wasser unlöslich, mit Aether und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, macht den Hauptgemengtheil des

Aran'schen Aethers (*Aether s. Liquor anaesthelicus Aranii, Aether chlorhydricus chloratus*) aus, welcher in neuerer Zeit als anästhesirendes Mittel in Anwendung gekommen ist. Zeigt der im Handel vorkommende Aran-sche Aether ein höheres specifisches Gewicht als das oben angegebene, so enthält derselbe chlorreichere Producte, und zwar um so chlorreichere, je höher das spec. Gewicht. Solche chlorreichere Producte sind zweifach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4{}^{H^3}_{Cl^2}, Cl$, auch Acetylchlorid = C^4H^3, Cl^3 genannt, dessen spec. Gewicht = 1,370, Siedepunkt bei 75° C. ist; ferner dreifach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4{}^{H^2}_{Cl^3}, Cl$, welches ein spec. Gew. = 1,530 besitzt und bei 102° siedet, endlich vierfach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4{}^{H}_{Cl^4}, Cl$, welches bei 146° siedet und ein spec. Gew. = 1,614 zeigt. Alle diese Producte werden gebildet, indem man Chlorgas in einfach-gechlortes Aethylchlorür, welches mit einer 2 bis 3″ hohen Wasserschicht bedeckt ist, langsam einströmen lässt. Die Chlorabsorption geht sehr rasch vor sich, daher es nothwendig ist, um das Zurücksteigen zu vermeiden, eine dreifach-tubulirte Flasche einzuschalten, worin etwas Wasser enthalten und in deren mittlere Oeffnung ein bis in das Wasser reichendes Sicherheitsrohr luftdicht eingesetzt ist. Wiggers giebt als anästhesirendes Mittel dem vierfach-gechlorten Aethylchlorür den Vorzug und lässt daher das Einleiten des Chlorgases langsam so lange fortsetzen, bis das Product ein spec. Gew. sehr nahe = 1,6 zeigt. Es wird dann zunächst zweimal mit Wasser und darauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen. Ein Aran'scher Aether, welchen ich direct aus Paris bezogen, zeigte bei + 16° C. ein spec. Gew. = 1,32; Es war demnach ein Gemeng aus dem ersten und dem zweiten Substitutionsproducte. — Aran'scher Aether.

Wird die Einwirkung des Chlors noch länger unterhalten, so entsteht endlich fünffach-gechlortes Chloräthyl = C^4Cl^5, Cl, welches mit dem Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff, C^2Cl^3, identisch ist (vgl. S. 171).

§ 153. Lässt man Chlor unmittelbar auf Weingeist einwirken, so sind die resultirenden Producte sehr mannigfaltig und je nach der Concentration des Weingeistes und der Dauer der Einwirkung verschieden. Bei Anwendung von sehr starkem Weingeiste entsteht zunächst, indem der Weingeist dem Chlor gegenüber einem Aethyloxydhydrat ähnlich sich verhält, Aldehyd und Chlorwasserstoff, welcher letztere im *statu nascente* auf einen andern Theil Weingeist reagirend die Bildung von Aethylchlorür und Wasser hervorruft. Bei der weiteren Einwirkung des Chlors auf diese neugebildeten Producte entstehen gechlorte Aldehyde, von denen das chlorreichste, $C^4{}^{H}_{Cl^3}O^2$, unter dem Namen Chloral bekannt ist. Ist der Weingeist mehr oder minder wasserhaltig, so entstehen aus dem Aldehyd durch Wasserzersetzung auch Essigsäure und durch Rückwirkung dieser letzteren auf Weingeist auch Essigäther und endlich durch Einwirkung des weiter einströmenden Chlors auf letzteren auch gechlorter Essigäther, $C^4{}^{H^3}_{Cl^2}O, C^4H^3O^3$. — Einwirkung von Chlor auf Weingeist.

Alle diese Producte sind mehr oder weniger Gemengtheile des officinellen

Spiritus Aetheris chlorati.

Chloräther weingeistes (*Spiritus Aetheris chlorati, Spiritus muriatico-aethereus, Spiritus Salis dulcis*), welcher durch Destillation einer Mischung aus 6 Th. conc. Schwefelsäure und 24 Th. Weingeist von 85 % über ein Gemisch aus 8 Th. Kochsalz und 3 Th. Braunstein und Rectification des zuvor neutralisirten Destillats bereitet werden soll. Der Rückstand in der Retorte besteht aus schwefelsaurem und salzsaurem Natron, schwefelsaurem Manganoxydul und Braunstein, welche zu einer festen Masse zusammengebacken sind und nur mit Anwendung der grössten Behutsamkeit mittelst wiederholten Aufgiessens von Wasser aus der Retorte entfernt werden können, wenn diese dabei nicht zu Grunde gehen soll. Solchem Uebelstande entgeht man aber leicht, wenn man, anstatt in der angegebenen Weise zu verfahren, folgendermaassen zu Werke geht:

24 Gewichtsth. stärksten Weingeistes werden mit 6 Gewichtstheilen stärkster roher Salzsäure vermischt, darauf zu dieser Mischung allmälig in kleinen Portionen unter Umschütteln 6 Gewichtsth. besten Chlorkalks eingetragen. Man lässt das Gemeng 24 Stunden stehen, fügt dann allmälig so viel staubigtrockenen gelöschten Kalk hinzu, als erforderlich ist, um die noch vorhandene freie Säure abzustumpfen, und destillirt aus dem Wasserbade 21 Gewichtsth. ab. Das Destillat hat ein spec. Gew. = 0,820 und ist von dem vorhergehenden im Geruch und Geschmack nicht im Mindesten zu unterscheiden.

Methylchlorür und Chloroform.

§ 154. In ähnlicher Weise wie Aethylchlorür kann auch Methylchlorür = C^2H^3, Cl dargestellt werden. Es ist noch bei — 18° C. gasförmig. Chlorgas wirkt unter Mitwirkung des Sonnenlichtes in ähnlicher Weise darauf ein wie auf Aethylchlorür. Es findet ein Austausch von 1, 2 oder 3 Wasserstoffäquivalenten gegen Chlor statt, und es entstehen der Reihe nach drei Verbindungen, nämlich einfach-gechlortes Methylchlorür = $C^2{}^{H^2}_{Cl}Cl$, zweifach gechlortes Methylchlorür = $C^2{}^{H}_{Cl^2}Cl$ und dreifach-gechlortes Methylchlorür oder Kohlenstoffhyperchlorid = C^2Cl^4 oder CCl^2. Die mittlere von diesen Verbindungen, das zweifach-gechlorte Methylchlorür, ist unter dem Namen Chloroform allgemein bekannt, wird auch, von der Ansicht ausgehend, dass sie die der Ameisensäure entsprechende Chlorverbindung des Ameisensäureradicals (Formyl = C^2H) sei, mit dem theoretischen Namen Formylchlorid oder Formylhyperchlorür bezeichnet. Das Chloroform bildet sich bei einer grossen Anzahl von Reactionen, so bei der Einwirkung von Chlor auf Methylwasserstoff (Sumpf-

gas), von wässerigen Alkalien auf Chloral, beim Erhitzen von dreifach-gechlorter Essigsäure oder eines Salzes dieser Säure mit Kali, ferner bei der Destillation von Holzgeist, Weingeist, essigsaurem Kali, Aceton, Terpentinöl und einer grossen Anzahl anderer ätherischer Oele mit Chlorkalk.

Die Materialien, welche gewöhnlich zur Darstellung von Chloroform, das gegenwärtig in der Medicin und in der chemischen Technik eine vielfache Anwendung findet, benutzt werden, sind mit Wasser verdünnter Weingeist und Chlorkalk. Man übergiesst in einer geräumigen Destillirblase 10 Pfund gebrannten Kalk mit 35 Quart warmen Wassers, fügt dazu, sobald der Kalk vollständig zerfallen, 3 Pfund Weingeist von 85 % und darauf schnell 10 Pfund guten Chlorkalk von mindestens 20 % Chlorgehalt, welchen man vorher durch ein Drahtsieb gesiebt, um alle gröberen Klumpen zu zertheilen. Man setzt alsbald den Helm auf, lutirt die Fugen und macht lebhaftes Flammenfeuer unter der Blase. Sobald der Helm und dessen Hals heiss geworden, mässigt man das Feuer, oder noch besser, man entfernt es gänzlich. Die Destillation geht schnell vor sich und schreitet auch fast ohne weitere äussere Erwärmung von selbst fort. Man erhält 2—3 Quart Flüssigkeit, welche sich bald in zwei Schichten sondert, wovon die untere unreines Chloroform ist, die obere aus Wasser, Weingeist und wenig Chloroform besteht. Das Ganze wird mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt, absetzen gelassen, das Chloroform von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und diese letztere zu einer neuen, unmittelbar vorzunehmenden Destillation benutzt. Man bringt nämlich in die Blase, ohne den Rückstand von der vorhergehenden Operation herauszunehmen, abermals 20 Quart heisses Wasser, 20 Pfund Chlorkalk, 2—3 Pfund gelöschten Kalk, endlich das mit 2 Pfund desselben Weingeistes gemischte chloroformhaltige Wasser und beginnt in der oben beschriebenen Weise die Operation von Neuem. Man kann mit einer geräumigen Blase eine dritte und vierte Destillation ausführen und erhält, wenn Alles gut geleitet worden, nahe an 6 Pfund rohes Chloroform. Dieses wird mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, darauf einige Tage über Chlorcalcium stehen gelassen und endlich aus einem gläsernen Kolben mit Helm im Wasserbade rectificirt.

Darstellung des Chloroforms.

Der Vorgang bei dem soeben beschriebenen Processe und die verschiedenen dabei stattfindenden Reactionen sind noch keineswegs vollständig aufgeklärt. Es scheint, als wenn zunächst der Weingeist unter dem Einflusse des überschüssigen Alkali's durch den unterchlorigsauren Kalk zu Essigsäure oxydirt, nämlich:

Aetiologie des Vorgangs.

$$C^4H^6O^2 + 2CaOClO = 2CaCl + 3HO + C^4H^3O^3$$

und diese sodann durch die weitere Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks in Chloroform, Kohlensäure und Wasser umgewandelt werde, nämlich:

$$C^4H^3O^3 + 3CaOClO = C^2HCl^3 + 2CO^2 + 2HO + 3CaO.$$

Eigenschaften des Chloroforms

Das reine Chloroform ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, angenehmem, etwas süsslichem Geruche, neutral, nicht entzündlich, in Wasser untersinkend, darin nur wenig löslich, mit Weingeist, Aether und Oelen in jedem Verhältnisse mischbar, von einem spec. Gew. = 1,491 bei + $17\frac{1}{2}$° C., siedet bei 61° C., wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt; durch wiederholte Destillation in einem Strome von Chlorgas unter Bildung von Chlorwasserstoff in Doppelt-Chlorkohlenstoff (CCl^2) übergeführt; durch eine wässerige Kalilösung wird es nicht verändert; mit einer weingeistigen erwärmt, liefert es ameisensaures Kali und Chlorkalium, nämlich:

$$C^2HCl^3 + 4KO = KO, C^2HO^3 + 3KCl.$$

Wird zu etwas stark verdünnter Kalilösung ein wenig von einer schwefelsauren Kupferoxydlösung, darauf etwas Chloroform zugefügt und das Ganze dann erwärmt, so wird das Kupferoxyd zu Oxydul, zum Theil sogar zu Metall reducirt. (Ameisensäure bringt unter gleichen Verhältnissen die Erscheinung nicht hervor.) Wird derselbe Versuch anstatt mit schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd angestellt, so wird metallisches Silber, und setzt man hierauf Salpetersäure bis zur sauren Reaction hinzu, so wird Chlorsilber abgeschieden. Kalium erleidet in Chloroform keine Veränderung. Das Chloroform ist übrigens ein treffliches Lösungsmittel für viele Stoffe, so für Schwefel, Phosphor, Iod, Harze, Kautschuk, Gutta-Percha, Alkaloide u. s. w.

Dessen Prüfung.

Das zu arzneilichem Gebrauche bestimmte Chloroform muss rein sein, d. h. es darf keine Substanzen anderer Art enthalten. Die charakteristischsten Kennzeichen der Reinheit sind *a*) das spec. Gewicht, welches nicht unter 1,485 und nicht über 1,492 bei 17° C. sein darf (Gehalt an Aether, Weingeist und holländischer Flüssigkeit erniedrigen, Gehalt an Doppelt-Chlorkohlenstoff erhöht das spec. Gew.); *b*) der Siedepunkt, 60—61° C. (Gehalt an Aether erniedrigt, Weingeist, holländische Flüssigkeit, Doppelt-Chlorkohlenstoff erhöhen den Siedepunkt); *c*) vollkommene Neutralität, so dass damit geschütteltes Wasser weder Lackmuspapier röthet, noch auch Silberlösung trübt; endlich *d*) das Nichtgefärbtwerden beim Vermischen mit farbloser conc. Schwefelsäure.

§ 155. Die in den vorhergehenden Paragraphen mit den Namen Methyl, Aethyl, Amyl bezeichneten organischen Radicale waren lange Zeit in isolirter Form nicht bekannt, und unlängst erst ist es gelungen (Kolbe und Frankland), sie aus gewissen Verbindungen zu isoliren. Besonders haben sich die Iodverbindungen hierzu geeignet gezeigt. Mittelst Zinks kann denselben das Iod entzogen und das Radical in Freiheit gesetzt werden.

Das **Methyl** ist ein farbloses Gas, in Wasser fast unlöslich, nicht verflüssigbar, durch concentrirte Schwefelsäure nicht veränderlich, fast geruchlos; spec. Gew. = 1,036; 2 Vol. = 1 Aeq. = C^2H^3 = Me = 15. Aether-radicale.

Das **Aethyl** ist ein farb- und fast geruchloses Gas, durch Druck und Kälte verflüssigbar, wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert. Spec. Gew. = 2,0; 2 Vol. = 1 Aeq. = C^4H^5 = Ae = 29.

Das **Amyl** ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem ätherähnlichen Geruche und brennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,77 bei + 10° C., bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich, in Wasser nicht löslich, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, siedet bei 155° C. 1 Aeq. = $C^{10}H^{11}$ = Aml = 71.

Auf mittelbarem Wege lassen sich Verbindungen dieser Radicale mit anorganischen Radicalen, Metalloiden und Metallen, erzeugen, welche selbst wieder als besondere Radicale sich verhalten, die in vielen Fällen den kräftigsten anorganischen Radicalen, z. B. den Alkalimetallen, an Verbindungsfähigkeit nicht nachstehen. Das von **Bunsen** entdeckte und in allen seinen chemischen Verhältnissen erforschte **Kakodyl** oder **Arsenbimethyl** = $AsMe^2$ (vgl. § 174) war der erste derartige Körper, welchen man kennen lernte, durch welchen auch die Bahn zur Entdeckung dieser ganz neuen Gattung so höchst merkwürdiger chemischer Verbindungen gebrochen wurde, um deren Erweiterung sich besonders **P. Thénard**, **Löwig**, **Schweitzer**, **Landolt**, **Frankland** grosse Verdienste erworben haben (vgl. § 216 am Ende).

7. Die Gruppe der organischen Säuren.

§ 156. In Pflanzen und Thieren kommen als Producte der organischen Lebensthätigkeit Körper vor, welche durch die Reactionen, die sie auf Geschmacksorgane und Pflanzenfarben ausüben, ganz besonders aber durch ihr chemisches Verhalten gegen Basen, deren Basicität sie neutralisiren, den Mineralsäuren sich anreihen. Man bezeichnet sie daher rücksichtlich ihres Ursprungs mit dem Namen **organische Säuren** oder auch **Pflanzen-** und **Thiersäuren**, je nachdem sie dem einen oder dem andern organischen Reiche angehören. Die Zahl der bis jetzt bekannten organischen Säuren ist sehr gross, und fortdauernd werden deren neue aufgefunden, doch kommen verhältnissmässig nur wenige derselben in der pharmaceutischen Praxis vor. Die natürlich vorkommenden organischen Säuren finden sich in den lebenden Körpern, von denen sie Producte sind, selten frei vor, sondern meistens verbunden mit anorganischen und zuweilen mit organischen Basen zu neutralen oder auch sauren Salzen. Sehr viele werden übrigens in der lebenden Natur fertig gebildet nicht angetroffen, sondern treten nur als Producte der mannigfaltigen Umwandlungen auf, welche organische Stoffe unter der Einwirkung chemischer Agentien (Alkalien, Mineralsäuren, Fermente) oder auch der Wärme (die sogenannten Brenzsäuren) erleiden. Aber auch manche von den Säuren, welche auf diese Weise entstehen, werden im lebenden Organismus hervorgebracht, z. B. Kleesäure, Ameisensäure, Aconitsäure, Benzoësäure u. s. w. Organische Säuren.

Chemische Constitution der organischen Säuren.

Von fast allen organischen Säuren ist die elementare Zusammensetzung mit grosser Genauigkeit bekannt. Alle ohne Ausnahme enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff, und zwar einige wenige nur diese Elemente allein (Kleesäure, Honigsteinsäure, Krokonsäure), eine viel grössere Anzahl ausserdem noch Wasserstoff, eine kleinere Anzahl auch Stickstoff (Harnsäure, Hippursäure) oder Stickstoff und Schwefel (Choleinsäure). Ueber die rationelle Anordnung dieser Elemente in den einzelnen Säuren, von denen sie Bestandtheile sind, ist jedoch bis jetzt nur Weniges mit Sicherheit ermittelt, und nur so viel steht fest, dass sehr viele derselben, wenn nicht alle, gepaarte Verbindungen sind, in denen theils Kohlensäure, theils Oxalsäure oder Ameisensäure als Träger der Sauerheit fungiren. So erhält man z. B., indem man zu der Formel, welche die Ameisensäure repräsentirt, 1mal, 2mal, 3mal u. s. w. C^2H^2 addirt, eine an bis jetzt bekannten Gliedern zahlreiche, höchst interessante Reihe von organischen Säuren, nämlich:

C^2HO^3 = ... Ameisensäure,
$C^2HO^3 + C^2H^2 = C^4H^3O^3$, d. h. Essigsäure,
$C^2HO^3 + 2C^2H^2 = C^6H^5O^3$, „ „ Propionsäure,
$C^2HO^3 + 3C^2H^2 = C^8H^7O^3$, „ „ Buttersäure,
$C^2HO^3 + 4C^2H^2 = C^{10}H^9O^3$, „ „ Baldriansäure,
$C^2HO^3 + 5C^2H^2 = C^{12}H^{11}O^3$, „ „ Capronsäure,
$C^2HO^3 + 6C^2H^2 = C^{14}H^{13}O^3$, „ „ Oenanthylsäure,
$C^2HO^3 + 7C^2H^2 = C^{16}H^{15}O^3$, „ „ Capransäure,
$C^2HO^3 + 8C^2H^2 = C^{18}H^{17}O^3$, „ „ Pelargonsäure,
$C^2HO^3 + 9C^2H^2 = C^{20}H^{19}O^3$, „ „ Caprinsäure,
$C^2HO^3 + 10C^2H^2 = C^{22}H^{21}O^3$, „ „ Ricinstearinsäure,
$C^2HO^3 + 11C^2H^2 = C^{24}H^{23}O^3$, „ „ Laurinsäure,
$C^2HO^3 + 12C^2H^2 = C^{26}H^{25}O^3$, „ „ Coccinsäure,
$C^2HO^3 + 13C^2H^2 = C^{28}H^{27}O^3$, „ „ Myristicinsäure,
$C^2HO^3 + 14C^2H^2 = C^{30}H^{29}O^3$, „ „ Moringasäure,
$C^2HO^3 + 16C^2H^2 = C^{34}H^{33}O^3$, „ „ Margarinsäure.

Beginnt man dieselbe Reihe mit der Kleesäure (C^2O^3), so ist

Ameisensäure $C^2O^3 + H$ d. h. Wasserstoff-Kleesäure,
Essigsäure $C^2O^3 + C^2H^3$, „ „ Methyl-Kleesäure,
Propionsäure $C^2O^3 + C^4H^5$, „ „ Aethyl-Kleesäure,
Buttersäure $C^2O^3 + C^6H^7$, „ „ Propyl-Kleesäure,
Baldriansäure $C^2O^3 + C^8H^9$, „ „ Valyl-Kleesäure u. s. w.

In der pharmaceutischen Praxis vorkommende organische Säuren sind vorzugsweise nachstehende.

1) Oxal- oder Kleesäure.

C^2O^3 oder $OxO^3 = 3C$.

(*Acidum oxalicum.*)

Kleesäure.

§ 157. Die **Oxal- oder Kleesäure** ist im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, in grösster Menge ist sie im Sauerklee

Vorkommen der Kleesäure.

(*Oxalis Acetosella*) und zwar im Zustande von zweifach-kleesaurem Kali (Sauerkleesalz = $KO\,HO\,2C^2O^3$) enthalten, woher sie auch den Namen hat. In vielen Wurzeln, so in der Rhabarber, und in manchen Flechten findet sie sich in Verbindung mit Kalk vor. In letzterer Form macht sie auch einen Bestandtheil mancher Harnsteine, der sogenannten Maulbeersteine, aus. Sie entsteht ausserdem bei vielen künstlichen Oxydationsprocessen organischer Körper als die einfachste und sehr beständige organische Säure besonders häufig, und zwar in besonderer Menge bei der Behandlung von Holzfaser, Stärkemehl, Zucker mit erwärmter, mässig concentrirter Salpetersäure oder auch mit schmelzendem Kalihydrat. Bei der Kaliumbereitung wird eine schwarze Masse als Nebenproduct gewonnen, aus der bei Behandlung mit Wasser neben anderen Kohlenstoffsäuren (Krokon- und Rodizinsäure) auch Kleesäure erhalten wird.

Darstellung der reinen Kleesäure.

In pharmaceutischen Laboratorien wird die Oxalsäure gewöhnlich nicht bereitet, sondern man begnügt sich erforderlichen Falles mit der Reinigung der im Handel vorkommenden, bei gewissen chemisch-technischen Processen als Nebenproduct gewonnenen rohen Säure (*Acidum oxalicum crudum*). Zu diesem Behufe erhitzt man in einer Porcellan- oder Silberschaale oder auch in einem gläsernen Kolben drei Theile destillirten Wassers bis nahe zum Sieden, trägt einen Theil rohe Kleesäure ein und filtrirt nach geschehener Lösung die Flüssigkeit rasch durch ein Filter von weissem Fliesspapier, welches man in einen vorher etwas erwärmten porcellanenen Filtrirtrichter gelegt hat. Man setzt die filtrirte Flüssigkeit durch 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite, sammelt die abgeschiedenen Krystalle in einen Trichter und lässt sie dann, nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, über Fliesspapier ausgebreitet trocken werden.

Die Mutterlauge wird am besten dadurch verwerthet, dass man die darin enthaltene Kleesäure zu Sauerkleesalz macht. Man theilt dieselbe zu diesem Behufe in zwei Theile, neutralisirt den einen Theil mit kohlensaurem Kali, mischt dann die andere Hälfte zu und stellt die Mischung durch 24 Stunden bei Seite. Das nach Verlauf dieser Zeit abgeschiedene pulverig-krystallinische zweifach-kleesaure Kali sammelt man in einen Verdrängungstrichter, lässt die Flüssigkeit ablaufen, wäscht das Zurückgebliebene mit etwas kaltem destillirten Wasser ab und lässt es dann, nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, auf Fliesspapier ausgebreitet trocken werden.

Eigenschaften.

Die gereinigte krystallisirte Kleesäure erscheint in wasserhellen, farb- und geruchlosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen, welche krystallwasserhaltiges Kleesäurehydrat sind, nämlich $HO, C^2O^3 2HO = 63$. Sie schmeckt stark sauer, wirkt in grösseren Dosen giftig, ist in 10 Th. kaltem, fast in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser, auch in Weingeist, weniger in Aether löslich.

Eigenschaften der Kleesäure.

In trockener Luft bis zu 100° erhitzt, verlieren die Krystalle alles Krystallwasser und zerfallen zu einer weissen pulverigen Masse, welche bei höherem Erhitzen schmilzt, theilweise unzersetzt verdampft, zum grössten Theil aber in Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Ameisensäure zerfällt, so dass, wenn die Erhitzung auf Platinblech vorgenommen wird, keinerlei Rückstand verbleibt. Auch findet dabei keine vorübergehende Schwärzung statt, eben so auch nicht beim Uebergiessen und Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Kleesäure geradeauf in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt, welche beide letzteren unter Aufbrausen gasförmig entweichen. Sowohl an diesem Verhalten, als auch an dem Verhalten der verdünnten wässerigen Lösung gegen Kalkwasser ist die Kleesäure als solche leicht erkenntlich. Wird nämlich Kalkwasser zu etwas von einer verdünnten Kleesäurelösung bis zur alkalischen Reaction zugefügt, so entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zusatz von conc. Essig nicht verschwindet (Unterschied von der Wein-, Trauben- und Citronensäure). Wird Oxalsäure zu einer Eisenoxydauflösung zugesetzt, und fügt man darauf einen Ueberschuss von Aetzammoniak hinzu, so scheidet sich das Eisenoxyd vollständig aus (weiterer Unterschied von den eben genannten Säuren und von der Aepfelsäure).

Kleesäure-Salze.

Mit den basischen Metalloxyden vereinigt sich die Oxalsäure zu Oxalsäuresalzen (*Sales oxalici*), welche mehrentheils in Wasser unlöslich oder wenig löslich sind. Die neutralen Salze, mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd als Basis, sind in Wasser löslich, weniger löslich sind die zweifach- und vierfach-sauren Salze. In Wasser und Essigsäure ganz unlöslich ist der kleesaure Kalk, daher auch die Anwendung der Kleesäure oder eines kleesauren Alkali's als Reagens für Kalksalze. In der Hitze werden die kleesauren Salze zersetzt, die fixen Basen bleiben theils kohlensäurehaltig (die alkalischen), theils kohlensäurefrei, theils theilweise oder ganz reducirt zurück.

2) Wein- oder Weinsteinsäure.

$2HO, C^8H^4O^{10}$ oder $2HO, \bar{T} = 150$.

(*Acidum tartaricum*).

Weinsäure.

§ 158. Die Wein- oder Weinsteinsäure, ehemals wesentliches Weinsteinsalz (*Sal essentiale Tartari*) genannt, ist ein ausschliessliches Erzeugniss des vegetabilischen Organismus und findet sich theils frei, theils als saures Kalisalz (Weinstein) in den meisten sauren Früchten, besonders aber als letzteres Salz in dem Safte der Weinbeeren (daher auch der Name), woraus es sich nach dessen Verwandlung in Wein während des Lagerns absetzt. Im jungen Weine ist weinsaures Aethyloxyd - Kali ($KOAeO\bar{T}$) enthalten, welches allmälig unter Beihilfe von Wasser in Weingeist und saures weinsaures Kali zerfällt, das in Folge

seiner geringen Löslichkeit gleichzeitig mit mancherlei färbenden Substanzen krystallinisch sich niederschlägt, die Fässer gleichsam inkrustirt (*Tartarus crudus*) und nach geschehener Reinigung unter dem Namen gereinigter Weinstein, Weinsteinkrystalle (*Tartarus depuratus, Crystalli Tartari*) in den Handel kommt, auch zur Darstellung der Weinsäure dient. Diese letztere Operation wird in chemischen Fabriken im grossen Maassstabe ausgeführt, indem zunächst die Weinsäure auf Kalk übertragen und der weinsaure Kalk hierauf durch Schwefelsäure zersetzt wird. Das Fabricat kommt dann in zwei Sorten in den Handel, nämlich als gereinigte Weinsäure (*Acidum tartaricum depuratum*), behufs der Verwendung in der Technik, und als reinste Weinsäure (*Acidum tartaricum purissimum*), behufs der Verwendung als Medicament. Vorkommen der Weinsäure.

Die reine Weinsäure stellt wasserklare, farb- und geruchlose rhomboëdrische Krystalle (2- und 1gliedrig) dar, welche krystallwasserfreies Weinsäurehydrat sind (2 HO, $C^8H^4O^{10}$ oder 2 HO, $\overline{T}$ = 18 + 132 = 150). Die Krystalle sind in trockener Luft unveränderlich; auf Platinblech erhitzt, schmelzen sie und verkohlen endlich unter Ausstossung entzündlicher Gase und Verbreitung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruches. Sie sind in Wasser und Weingeist sehr löslich. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer, besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzulenken, hinterlässt beim Verdunsten und weiteren Erhitzen auf Platinblech einen kohligen Rückstand, hindert, einer eisenoxyd- oder eisenchloridhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, die Fällung von Eisenoxydhydrat bei nachherigem Zusatz von Alkali, bringt in Kalkwasser eine weisse Trübung hervor (Unterschied von der Citronen- und Aepfelsäure), welche durch Essigsäure (Unterschied von der Kleesäure) und Salmiaklösung (Unterschied von der Traubensäure) verschwindet. Charakteristisch ist ausserdem noch für die Weinsäure deren Verhalten gegen nicht allzuverdünnte Lösungen von Kalisalzen. Sie bringt nämlich in den Lösungen solcher Salze in der 12- bis 20fachen Menge Wassers bald oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von wenig löslichem saurem weinsaurem Kali (HO KO $\overline{T}$) hervor. Traubensäure verhält sich ähnlich, nicht aber Citronen- und Aepfelsäure. Eigenschaften.

Man erkennt die Weinsäure als solche leicht an dem oben beschriebenen Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech, gegen eine kalt gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kali und gegen Kalkwasser. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich Erkennung und Prüfung.

a) aus den der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;

b) aus der vollständigen Auflöslichkeit in gleichviel reinem Wasser und dem Klarbleiben der Lösung beim Vermischen

mit der dreifachen Menge starken Weingeistes, — das Gegentheil verräth in dem einen und dem andern Falle fremde salzartige Beimengungen;

c) aus der vollkommenen Indifferenz der verdünnten wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser, Chlorbaryum, salpetersaures Silberoxyd und Gypslösung, — das Gegentheil würde bei ersterem Reagens Metalle, bei dem zweiten Schwefelsäure, bei dem dritten Salzsäure, bei dem vierten endlich Kleesäure zu erkennen geben.

Weinsäure-Salze.

§ 159. Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure und verbindet sich mit basischen Oxyden zu Weinsäuresalzen (*Sales tartarici, Tartrates*), wovon vier verschiedene Reihen sich unterscheiden lassen, nämlich:

Neutrale einfache Salze, worin 1 Aeq. Säure ($C^8H^4O^{10}$) mit 2 Aeq. einer und derselben Basis verbunden ist, also $2MeO, \overline{T}$ (z. B. das officinelle neutrale weinsaure Kali, *Kali tartaricum s. Tartras kalicus* = $2KO, \overline{T}$).

Neutrale Doppelsalze, worin 1 Aeq. Säure mit 2 Aeq. von zwei verschiedenen Basen verbunden ist, also $MeOMéO, \overline{T}$ (z. B. das sogenannte Seignettesalz, *Natro-Kali tartaricum, Tartras natrico-kalicus* = $KONaO\overline{T}$ + 8 Aeq. Krystallwasser).

Saure Doppelsalze, worin 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Basis und 1 Aeq. basischem Wasser verbunden ist, also $MOHO, \overline{T}$ (z. B. der sogenannte Weinstein, *Hydro-Kali tarturicum, Tartras hydrico-kalicus* = $KOHO\overline{T}$).

Basische Doppelsalze, worin 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. einer einsäurigen und 1 Aeq. einer dreisäurigen Basis verbunden ist, also $MOM^2O^3\overline{T}$ (z. B. der sogenannte Brechweinstein, *Stibio-Kali tartaricum, Tartras stibioso-kalicus* = $KOSb^2O^3\overline{T}$ + 2 Aeq. Krystallwasser). Diese letzteren Salze bieten die eigenthümliche Erscheinung dar, dass sie, in einer Temperatur von 200 — 220° längere Zeit erhalten, 2 Aeq. Wasser mehr verlieren, als sie enthalten. Aus $KOSb^2O^3, C^8H^4O^{10}$ (wasserleerer Brechweinstein) wird also $KOSb^2O^3, C^8H^2O^8$. Hieraus folgt, dass der Paarling der Weinsäure, wenn man nämlich dieselbe als aus 2 Aeq. Kleesäure mit einem aus $C^4H^4O^4$ bestehenden Paarling zusammengesetzt betrachtet (vgl. unten), sich unter solchen Verhältnissen in $C^4H^2O^2$ umwandelt. In Berührung mit Wasser wird das ursprüngliche Salz regenerirt.

Deren Erkennung.

Von den Weinsäuresalzen sind viele in Wasser wenig löslich oder ganz unlöslich (z. B. die Salze mit Magnesia, Kalk, Baryt, Strontian, Bleioxyd als Basis). Auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, werden sie zerstört und verkohlen unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure.

Die Base bleibt entweder kohlensauer (die alkalischen) oder reducirt mit Kohle gemengt zurück. In nicht allzuverdünnter wässeriger Lösung erkennt man die in Wasser löslichen Weinsäuresalze an ihrem Verhalten gegen aufgelöstes zweifach-schwefelsaures Kali, — beim Vermischen beider Flüssigkeiten entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von wenig löslichem saurem weinsaurem Kali. In Wasser unlösliche Salze müssen in mässig verdünnter Salzsäure gelöst und dann mit aufgelöstem Chlorkalium versetzt werden. Gehört das Salz zu denen, deren Basis durch Schwefelwasserstoff fällbar ist, so muss die Lösung vorher durch dieses Reagens ausgefällt werden.

§ 160. Erhält man Weinsäurehydrat einige Stunden hindurch in einem bis 190° erhitzten Luftbade, so wird es unter Verlust allen Wassers und aller sauren Eigenschaften in **Weinsäureanhydrid** verwandelt, welches als Paarling mit dem Weinsäurehydrat in verschiedenen Verhältnissen sich verbinden und hierdurch die Bildung von eben so viel verschiedenen Säuren veranlassen kann, welche man **Tartral-**, **Tartrel-** und **Tartrilsäuren** genannt hat. Bei längerer Berührung mit Wasser, sehr schnell in der Wärme, gehen sowohl das reine Anhydrid, als auch die damit gepaarten Säuren wieder in die hydratische Säure über. Verhalten der Weinsäure in der Wärme.

Unterwirft man Weinsäurehydrat in einem bis 200° oder etwas darüber erhitzten Oelbade der trockenen Destillation, so erleidet es eine weitergehende Zersetzung, aus deren Producten die ursprüngliche Säure sich nicht wieder regeneriren lässt. Sie zerfällt in Wasser, Kohlensäure und flüssige Brenzweinsäure, nämlich:

$$2HO, C^8H^4O^{10} = 2HO + 2CO^2 + HO, C^6H^3O^5.$$

Hat man das Weinsäurehydrat vorher mit Platinmohr gemengt, oder wendet man anstatt des ersteren saures weinsaures Kali an, so zerfällt bei der trockenen Destillation die zunächst entstehende unkrystallisirbare Brenzsäure abermals in Kohlensäure und krystallisirbare Brenzweinsäure, nämlich:

$$HO, C^6H^3O^5 = CO^2 + HO, C^5H^3O^3.$$

Mit einem Uebermaasse von Kalihydrat bei mässiger Wärme geschmolzen, zerfällt die Weinsäure in Kleesäure und Essigsäure, worauf sich die Ansicht gründet, die Weinsäure als eine gepaarte Kleesäure zu betrachten, nämlich als $2HO\,(C^4H^4O^4\,2C^2O^3)$.

§ 161. In manchen Weinsteinen ist neben Weinsäure noch eine andere Säure enthalten, welche **Traubensäure** (*Acidum uvicum*) genannt wird, und obwohl in Betreff der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung mit der Weinsäure vollkommen identisch, doch durch mehrere Eigenthümlichkeiten von dieser wesentlich sich unterscheidet. Sie krystallisirt in schiefen rhomb. Säulen (1gliedrig), welche Krystallwasser enthalten, nämlich $2HO, \overline{U} + 2\,Aq$; dieses letztere entweicht bei + 100°, und es bleibt das reine Hydrat als eine gestaltlose verwitterte Masse zurück. Die Krystalle erfordern $5^3/_4$ kaltes Wasser zur Lösung, somit eilfmal mehr als die Weinsäure; die Lösung ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht; Kalkwasser der Lösung bis zum Vorwalten der alkalischen Reaction zugefügt, veranlasst eine Trübung, welche beim Zusatz von Salmiaklösung nicht verschwindet oder doch sehr bald wieder zum Vorschein kommt Traubensäure.

(Unterschied von Weinsäure), wohl aber durch Essigsäure (Unterschied von Kleesäure).

Trennung der Traubensäure in rechts und links drehende Säure.

Neutralisirt man saures traubensaures Kali mit Natron oder Ammoniak und lässt die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdunsten, so scheiden sich in der Kälte gleiche Quantitäten von zwei Salzen aus, die zwar gleiche Krystallform haben, aber mit gewissen hemiëdrischen Flächen, die bei dem einen Salze rechts, bei dem andern links liegen, so dass bei einiger Aufmerksamkeit beide Arten von Krystallen mechanisch von einander gesondert werden können. Jede für sich in Wasser gelöst liefern sie Lösungen, wovon die eine den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts, die andere nach Links ablenkt; gegen verdünnte Lösungen von Kalksalzen (z. B. Gypswasser) verhalten sich beide aber gleich; sie veranlassen erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag. Vereinigt zeigt sich die Mischung gegen das polarisirte Licht neutral und bringt in aufgelösten Kalksalzen sogleich einen Niederschlag hervor.

Indem man die Lösungen beider Arten von Krystallen, jede für sich, durch salpetersaures Bleioxyd fällt und die gewaschenen Niederschläge dann durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, gelingt es, die Säuren beider Salze frei und abgesondert, und durch vorsichtiges Verdunsten auch krystallisirt zu erhalten. Die Krystalle bieten dieselbe Gestalt und Winkelgrösse, dasselbe spec. Gew. (1,75), dieselbe Zusammensetzung und Löslichkeit im Wasser dar, unterscheiden sich aber zunächst wesentlich durch eine entgegengesetzte Lage gewisser hemiëdrischer Flächen, ähnlich der, welche man bei den Salzen beobachtet, und durch ein gleich starkes, aber im entgegengesetzten Sinne wirksames Ablenkungsvermögen für das polarisirte Licht. Beide Säuren, von denen die nach Rechts ablenkende als vollkommen identisch mit der gewöhnlichen Weinsäure sich verhält, stellen sich demnach als Gegensätze dar, aus deren Vereinigung die in Bezug auf Krystallgestalt, Thermoelektrizität und Wirkung auf das polarisirte Licht indifferente Traubensäure hervorgeht. Pasteur, von dem diese interessanten Beobachtungen herrühren, hat die erstere Säure (die gewöhnliche Weinsäure) rechtsdrehende (*acide dextrogyrique*), die zweite linksdrehende Säure (*acide levogyrique*) genannt. Deutsche Schriftsteller behalten für die erstere den Namen Weinsäure bei und nennen die zweite, um das gegensätzliche Verhalten anzudeuten, Antiweinsäure. — Neuerdings ist es Pasteur gelungen, die gewöhnliche Weinsäure in Traubensäure umzuwandeln, welche ganz mit der natürlichen übereinkommt. Es geschieht durch längeres Erhitzen gewisser weinsaurer Salze, besonders des weinsauren Cinchonins, bei 170°.

3) Citronensäure.

(*Acidum citricum.*)

Vorkommen der Citronensäure.

§ 162. Die Citronensäure ist in vielen sauren Früchten (Citronen, Pomeranzen, Preisselbeeren, Johannisbeeren u. s. w.), mehrentheils in Gemeinschaft mit Wein- und Aepfelsäure frei enthalten, und wird besonders in Sicilien aus dem Safte der zur Versendung nicht geeigneten Citronen bereitet, indem der geläuterte Saft zunächst mit Kalk neutralisirt, der gewonnene citronsaure Kalk dann mit Wasser ausgewaschen und darauf durch Schwefelsäure zersetzt wird. Sie kommt im Handel in farblosen wasserhellen Krystallen vor, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma (2gliedrig) ist, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{12}H^{10}O^{16}$ entspricht. Sie verwittern in warmer

Luft und verlieren etwa über 8 % Wasser; das Zurückbleibende ist $C^{12}H^{8}O^{14}$. Mittelst Bleioxyds lassen sich aus dieser noch 14 % Wasser austreiben, und die zurückbleibende Bleiverbindung hat die Zusammensetzung $3\,PbO, C^{12}H^{5}O^{11}$. Die Citronensäure ist somit eine dreibasische Säure, und die rationelle Formel für die krystallisirte Säure des Handels ist $3\,HO, C^{12}H^{5}O^{11} + 2\,HO$. Sie ist in Wasser sehr löslich, ebenso in Weingeist, nicht aber in Aether; die wässerige Lösung ist ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, bringt in Auflösungen von Kalisalzen (weinsaure ausgenommen), ebenso in Kalkwasser keine Trübung hervor (Unterschied von Klee-, Wein- und Traubensäure), wird aber die Kalkwasser im Ueberschuss enthaltende Mischung erwärmt, so wird sie durch Abscheidung von citronensaurem Kalk trübe (Unterschied von Aepfelsäure und charakteristisches Kennzeichen der Citronensäure). Beim Erhitzen in einem Destillationsapparate kommt die Citronensäure zunächst in Fluss, giebt Wasser ab und zerfällt bei weiterem Erhitzen in Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche entweichen, und eine nicht flüchtige, in Aether lösliche Säure, welche identisch ist mit derjenigen, die an Kalk gebunden in mehreren Aconitum- und Equisetumarten natürlich vorkommt, daher auch **Aconitsäure** und **Equisetsäure** genannt wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $HO, C^{4}HO^{3}$. Wird, nachdem die Bildung von Aconitsäure vor sich gegangen, mit der Erhitzung des Destillationsapparates weiter fortgefahren, so erleidet die Aconitsäure eine weitere Umwandlung. Sie zerfällt in Kohlensäure und zwei neue flüchtige Säuren von vollkommen gleicher Zusammensetzung ($HO, C^{5}H^{2}O^{3}$), aber durchaus verschiedenen Eigenschaften, und in einander umwandelbar (metamer). Sie haben die Namen **Itaconsäure** und **Citraconsäure** erhalten.

Eigenschaften der Citronensäure.

Verhalten in der Wärme.

4) Aepfelsäure.

(*Acidum malicum.*)

Vorkommen und Darstellung der Aepfelsäure.

§ 163. Die **Aepfelsäure** gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren. In Verbindung mit Kalk wird sie in fast allen Pflanzensäften angetroffen, frei ist sie in allen sauren Früchten nebst den übrigen Fruchtsäuren (Weinsäure und Citronensäure) enthalten, und zwar ganz besonders in reichlicher Menge in den unreifen Aepfeln (daher der Name), den Beeren der Eberesche, des Schleedorns, des Hollunders. Zur Darstellung werden vorzugsweise die noch nicht ganz reifen Ebereschenbeeren angewandt. Man versetzt zu diesem Behufe den durch Auspressen gewonnenen, durch Aufkochen und Durchseihen geklärten Saft mit so viel Kalkmilch, dass die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt, und erhält ihn in einem kupfernen Kessel einige Stunden lang im Sieden. Es setzt sich dabei neutraler äpfelsaurer Kalk als sandi-

Aepfelsäure. ges Pulver zu Boden, das man von Zeit zu Zeit mit einem kupfernen Löffel herausnimmt, so lange sich noch durch fortgesetztes Sieden etwas davon absetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ebenfalls noch etwas davon ab. Es ist wenig gefärbt, wenn man, wie oben angegeben, den Saft nicht völlig neutralisirt hat. Es wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und portionenweise in eine erwärmte Mischung aus 1 Th. roher Salpetersäure und 10 Th. Wasser eingetragen, so lange es noch aufgelöst wird. Man filtrirt dann und lässt erkalten. Es krystallisirt saurer äpfelsaurer Kalk = $CaO\,HO, C^8H^4O^8, 8HO$ heraus, welcher durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten wird. Man löst diese Krystalle in 50 Th. warmen destillirten Wassers auf, setzt dazu auf 36 Gewichtsth. des Salzes 10 Gewichtsth. in Wasser gelöste krystallisirte Kleesäure, stellt die Mischung durch 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite, filtrirt dann ab und lässt das Filtrat in einer flachen Porcellanschaale bei gelinder Wärme verdunsten.

Deren Eigenschaften. Die Aepfelsäure, welche nur schwer in deutlichen Krystallen erhalten wird, bildet meistens nur krystallinische Rinden, ist farblos, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebenen nach links ab (doch giebt es auch eine inactive Säure), fällt nicht Kalisalze (weinsaure ausgenommen), bringt in Kalkwasser weder in der Wärme noch in der Kälte eine Trübung hervor, verursacht in einer Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd einen käsigweissen Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird und beim Erhitzen in der Flüssigkeit terpentinartig zusammenfliesst (charakteristisches Kennzeichen der Aepfelsäure). Die Aepfelsäure ist eine zweibasische Säure, deren Zusammensetzung im krystallisirten Zustande der Formel $2HO, C^8H^4O^8$ oder $2HO, \bar{M}l$ entspricht. Sie hat grosse Neigung, saure Salze zu bilden, von denen besonders das Ammoniumsalz durch die Leichtigkeit, mit der es in schönen Krystallen erhalten werden kann, sich auszeichnet.

und Verhalten in der Wärme. § 164. Der trockenen Destillation innerhalb einer begrenzten Temperatur (150—200°) unterworfen, zerfällt die Aepfelsäure zunächst in Wasser und eine neue nicht flüchtige Säure, welche sich auch in mehreren Pflanzen (*Fumaria off.*, *Glaucium luteum*, *Cetraria islandica*) natürlich vorfindet, Fumarsäure (auch Lichensäure und Paramaleinsäure genannt), welche bei weiterer Erhitzung in flüchtige Maleinsäure (Brenzfumarsäure, Mafursäure) sich umwandelt. Beide Säuren haben dieselbe Zusammensetzung (HO, C^4HO^3), sind in einander umwandelbar (metamer) und mit der Aconitsäure isomer. Die Fumarsäure ist in Wasser wenig, die Maleinsäure sehr löslich; die Lösung der Fumarsäure fällt auch bei grösster Verdünnung aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd, nicht aber die Maleinsäure.

Setzt man zu in Wasser zerrührtem äpfelsauren Kalk Bierhefe oder fauligen Käse, so tritt bei 20—25° Gährung ein, in

deren Verlauf die Aepfelsäure in Kohlensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure zerfällt; bei etwas höherer Temperatur und einem Uebermaasse von faulendem Käse entwickelt sich viel Wasserstoffgas und es wird neben Kohlensäure nur Buttersäure erzeugt.

5) Milchsäure.
(Acidum lacticum.)

§ 165. Die **Milchsäure**, zuerst von **Scheele** in der sauren Milch wahrgenommen, daher auch der Name, findet sich in der thierischen Oekonomie*) sehr allgemein verbreitet vor, und wird ausserdem in grosser Menge erzeugt bei dem Uebergange vieler vegetabilisch-organischer Substanzen, als des Mehlkleisters, Stärkewassers, des Saftes von Runkelrüben und anderen Wurzelfrüchten, des Sauerkohls, in die saure oder sogenannte schleimige Gährung, wo dem Sauerwerden keine Weingeistbildung, wie bei der Essiggährung, vorangeht. Endlich entsteht sie auch bei der Einwirkung von salpeteriger Säure auf Alanin. In pharmaceutischen Laboratorien stellt man die Milchsäure, welche in neuerer Zeit sowohl im unneutralisirten Zustande als auch in Verbindung mit Basen, besonders Eisenoxydul, auch als Arzneimittel benutzt wird, sehr zweckmässig folgendermaassen dar. Vorkommen der Milchsäure.

Vier Quart abgerahmter Milch werden zur Selbstsäuerung hingestellt und die Flüssigkeit, sobald die Säuerung und in Folge dessen die Gerinnung vor sich gegangen, durch ein Haarsieb gegossen; wenn nichts mehr abfliesst, wird das Coagulum abgenommen, mit 2 Quart destillirtem Wasser gemischt und in das Sieb zurückgegeben. In den vereinigten trüben Colaturen werden 6 Unzen Milchzucker gelöst, zu der Lösung 4 Unzen zweifach-kohlensaures Natron in ganzen Stücken zugefügt, das Ganze an einem warmen (25—30° C.) Orte ruhig hingestellt, bis Lackmuspapier dadurch abermals eine merkliche dauernde Röthung erleidet, darauf von Neuem 2 Unzen Natronsalz zugesetzt und abermals säuern gelassen. Hierauf setzt man noch 1 Unze Natronsalz zu und fährt so fort, bis kein weiteres Sauerwerden bemerklich wird. Die gesammte Flüssigkeit wird zuletzt durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure stark sauer gemacht, im Dampfbade eine Stunde lang erhitzt, darauf durchgeseiht, bis zur Syrupsdicke verdunstet und dieser Syrup endlich mit dem sechsfachen Volum Weingeist von 80 % vermischt. Die weingeistige Mischung wird absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit mittelst eines zweischenkeligen Glashebers abgenommen, auf den Rückstand von Neuem etwas Weingeist gegossen, das Ganze um- Darstellung.

*) Die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure weicht übrigens in manchen Eigenschaften von der durch Gährung erzeugten Säure ab. Während z. B. das Zinksalz der letzteren Säure mehr als 50 Th. kaltes Wasser zur Lösung bedarf, und in Weingeist fast unlöslich ist, bedarf das fleischmilchsaure Zinkoxyd vom kalten Wasser nur $5\frac{3}{4}$ Th., und von kaltem Weingeiste nur wenig über 2 Th. zur Lösung.

geschüttelt und in einen aus Filz verfertigten spitzen Filtrirsack gegossen. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nun mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink, deren Zinkgehalt gleich ist der Hälfte des verbrauchten zweifach-kohlensauren Natrons, vermischt. Nach 24 Stunden wird das abgeschiedene milchsaure Zinkoxyd in einem leinenen Seihetuche gesammelt, gut abtropfen gelassen, zuletzt stark ausgedrückt und die rückständige Masse in rectificirtem Weingeist vertheilt. Die Mischung wird von Neuem durchgeseiht, ausgepresst und das Salz endlich durch Auflösen in reinem Wasser und Krystallisation vollends gereinigt. Das reine milchsaure Zinkoxyd wird in der fünfzigfachen Menge Wasser gelöst, das Zink darauf durch einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases als Schwefelzink ausgefällt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet.

Eigenschaften der Milchsäure.

Die also gewonnene Milchsäure stellt eine farblose oder mehrentheils etwas gelblich gefärbte syrupige Flüssigkeit dar, ohne Geruch, von stark saurem Geschmack, mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar, deren Zusammensetzung bei einem spec. Gew. = 1,215 der Formel $HO,C^6H^5O^5$ = 90 oder, dieselbe als eine zweibasische Säure betrachtet, $2HO,C^{12}H^{10}O^{10}$ = 180 entspricht. Die Milchsäure treibt beim Erhitzen die Essigsäure aus ihren Salzen aus, zersetzt auch theilweise Chlormagnesium und Chlorcalcium. In einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zinkoxyd und essigsaurer Magnesia entstehen auf Zusatz von Milchsäure krystallinische Niederschläge von milchsaurem Zinkoxyd und milchsaurer Magnesia. Sie löst dreibasischen phosphorsauren Kalk leicht auf und coagulirt Albuminlösung. Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Milchsäure verflüchtigt sich ein kleiner Theil dieser letzteren mit den Wasserdämpfen. In Berührung mit Platindraht rasch bis auf 200° erhitzt, destillirt die Milchsäure fast vollständig ohne Zersetzung über. Wird aber dieselbe in einer Retorte langsam bis auf 130—140° C. erhitzt und dabei erhalten, so lange noch etwas Flüssiges (Wasser mit wenig Milchsäure) übergeht und dann erkalten gelassen, so gesteht der Rückstand zu einer amorphen gelblichen Masse, welche Milchsäureanhydrid ist. Das Milchsäureanhydrid ist in Wasser kaum löslich, leicht löslich in Aether und Weingeist. Die weingeistige Lösung reagirt und schmeckt nicht sauer, sondern bitter. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser geht es in hydratische Milchsäure über. Es schmilzt schon unter 100°, lässt sich dann, ohne eine Veränderung zu erleiden, auf 240° erhitzen, bei 260° zerfällt es in Milchsäurehydrat und Lactid ($C^6H^4O^4$) und dieses dann weiter in Aldehyd ($C^4H^4O^2$) und Kohlenoxyd. Dabei entstehen noch einige secundäre Nebenproducte. Das Lactid ist geschmack- und geruchlos, sublimirbar und krystallisirbar, in heissem Weingeiste lös-

Verhalten in der Wärme.

lich, wenig in Wasser, unter dessen Einwirkung es allmälig wieder zu Milchsäurehydrat wird.

Mit Basen, z. B. Kalk, neutralisirt und mit faulenden Stoffen, z. B. Käse, in Berührung erleidet die Milchsäure leicht eine Zersetzung, als deren Hauptproduct Buttersäure auftritt, nämlich: Unterscheidung der Milchsäure von andern Säuren.

$$2(CaO,C^6H^5O^5) + HO = CaO,C^8H^7O^3 + CaOCO^2 + 3CO^2 + 4H.$$

Eine wässerige Lösung von Milchsäure mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, erleidet weder sogleich, noch auch beim Erwärmen eine Trübung (Unterschied von Phosphorsäure, Wein-, Klee- und Citronensäure); Auflösungen von Chlorbaryum und basisch-essigsaurem Bleioxyd sind ebenfalls ohne Wirkung (Abwesenheit von Schwefelsäure und Aepfelsäure). Zu etwas von einer Eisenoxydlösung zugesetzt, hindert sie nicht die Fällung von Eisenoxydhydrat bei nachherigem Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit. Wird statt der letzteren Aetzammoniakflüssigkeit genommen, so entsteht zwar sogleich kein Niederschlag, wohl aber beim Erwärmen. — Aufgelöstes schwefelsaures Kupferoxyd in geringer Menge einer wässerigen Lösung von Milchsäure zugefügt, veranlasst keine Trübung, auch tritt diese bei nachherigem Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit nicht ein, sondern die Mischung erscheint nur intensiver blau gefärbt. Wird dieselbe längere Zeit gekocht, so fällt kein Kupferoxydul, sondern schwarzes Kupferoxyd nieder (Abwesenheit von Zucker). — Bringt man einige Tropfen syrupige Milchsäure auf Platinblech und erhitzt über der Weingeistlampe, so fängt die Säure leicht Feuer, verbrennt mit heller Flamme und hinterlässt einen nur geringen kohligen Ueberzug, welcher bei weiterem Erhitzen endlich auch verschwindet. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung (Abwesenheit von metallischen Einmengungen). — Mit der sechsfachen Menge Schwefelsäurehydrat gelinde erwärmt, liefert die Milchsäure unter lebhaftem Aufbrausen und dunkelbrauner Färbung nahe $^1/_3$ ihres Gewichts Kohlenoxydgas, ohne alle Kohlensäure. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt.

6) Ameisensäure.

$\bar{F}o$ oder $C^2HO^3 = 37$.

(*Acidum formicum.*)

§ 166. Die Ameisensäure ist in den Ameisen fertig gebildet und frei enthalten, daher auch der Name; sie findet sich ausserdem auch in den Haaren gewisser Raupen und anderer Insecten vor. Als Product tritt sie bei sehr vielen chemischen Reactionen auf, so besonders bei der Oxydation des Holzgeistes (vergl. S. 232) und der sauerstofffreien ätherischen Oele an der Luft (daher das Vorkommen im Terpentin, Terpentinöl, in den Kiefernadeln), bei der trockenen Destillation von krystallisirter Vorkommen der Ameisensäure.

Kleesäure, bei der Behandlung von Weinsäure, Zucker, Stärke und vieler anderer organischer Substanzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, ferner bei der Einwirkung starker Mineralsäuren und Alkalien auf Blausäure (vergl. § 244). Stärke, Schwefelsäure und Braunstein sind gewöhnlich die Materialien, deren man sich zur Production von Ameisensäure bedient, und man verfährt zu diesem Zwecke folgendermaassen:

Bereitung von Ameisensäure.

Man mischt in einem hohen hölzernen Gefässe 60 Th. Wasser mit ebensoviel englischer Schwefelsäure und trägt in die noch heisse Mischung unter fortdauerndem Umrühren ein inniges Gemisch aus 10 Th. Stärkemehl und 37 Th. gemahlenem Braunstein allmälig ein. Nachdem das ganze Gemisch eingetragen worden, fährt man mit dem Umrühren fort, bis die schwarze Farbe des Braunsteins verschwunden und in eine graue übergegagangen ist. Man giesst hierauf noch 30 Th. Wasser zu, rührt um, lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit vom Bodensatze ab, spült diesen noch 1—2 mal mit Wasser ab, bringt endlich die gesammte Flüssigkeit in eine tubulirte, kupferne Destillirblase mit Helm und Kühlrohr von Zinn und destillirt so lange, als sich das Destillat noch merklich sauer zeigt. Von Zeit zu Zeit kann etwas Wasser in die Blase nachgegossen werden, um das Festansetzen von schwefelsaurem Manganoxydul zu verhindern. Zu dem gesammten Destillate setzt man so viel von einer abgewogenen Menge kohlensauren Natrons zu, als zur Neutralisation erforderlich, und bestimmt dann dessen Gewicht. Die neutrale Flüssigkeit wird darauf so weit verdampft, bis deren Gewicht dem des verbrauchten kohlensauren Natrons gleichkommt. Andererseits verdünnt man so viel concentrirte Schwefelsäure, als dem dritten Theile des Gewichts des verbrauchten kohlensauren Natrons entspricht, mit der doppelten Menge Wasser, giesst die Mischung in einen Destillirkolben, mischt die concentrirte Lösung des ameisensauren Natrons behutsam hinzu und destillirt nach Auflutirung eines passenden Helms aus dem Sandbade bis zur Trockene oder fast zur Trockene ab. Die gewonnene Säure besitzt ein spec. Gew. = 1,06 und enthält 25 % wirkliche Säure. Bedarf man einer noch stärkeren Säure, so lässt man das ameisensaure Natron vollständig eintrocknen, zerreibt es dann fein, trägt es in kleinen Portionen in die verdünnte Schwefelsäure ein und destillirt. Sollte das Destillat durch eine geringe Menge von schwefeliger Säure, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure verunreinigt sein, so fügt man, um die erstere Säure zu beseitigen, so viel aufgelöstes rothes chromsaures Kali zu, als erforderlich, um dieselbe in Schwefelsäure überzuführen, d. h. so lange, als noch eine Umwandlung der gelben Farbe in die grüne erfolgt, neutralisirt dann $^1/_{20}$—$^1/_{16}$ von der ganzen Mischung mit trocknem kohlensauren Natron, mischt hierauf das Uebrige hinzu und

rectificirt das Ganze. Das Rectificat wird ein spec. Gew. = 1,10 haben und enthält gegen die Hälfte reine Säure. — Neuerdings hat Berthelot gezeigt, dass krystallisirte Kleesäure mit dem gleichen Gewichte syrupsdicken Glycerins und $^1/_5$ Wasser bis auf etwa 100° C. erwärmt allmälig in Kohlensäure, welche unter Aufbrausen entweicht, und Ameisensäure, welche in dem Glycerin gelöst bleibt, zerfällt, nämlich $2(C^2O^3 3HO) = 2CO^2 + HO, C^2HO^3 + 4HO$. Indem man nun Wasser in die Retorte giesst, kann die Ameisensäure von dem Glycerin abdestillirt werden. Letzteres erleidet keine Veränderung und wirkt hierbei einer Contactsubstanz ähnlich. Erhitzt man die Mischung aus Glycerin und Ameisensäure ohne Wasserzusatz, so steigt die Temperatur allmälig bis auf 200°, und die Ameisensäure zerfällt in Wasser und Kohlenoxydgas. Gewinnung von Ameisensäure aus Kleesäure,

Concentrirteste Ameisensäure von 1,235 spec. Gew. bei 12° und 19,5 % Wassergehalt wird erhalten, indem man über fein zerriebenes und mit grobem Glaspulver gemischtes, ameisensaures Bleioxyd trockenes Schwefelwasserstoffgas strömen lässt. Es ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von durchdringend saurem Geruch und ätzender Wirkung, krystallisirt bei 0°, siedet bei 103°, lässt sich dann entzünden und brennt mit schwachblauer Flamme. aus ameisensaurem Bleioxyd.

Die verdünnte Ameisensäure hat mit Essigsäure von gleicher Stärke die grösste Aehnlichkeit, theilt auch mit dieser die Eigenschaft, nach vorheriger Neutralisation mit einem Alkali Eisenoxydlösung zu röthen. Sie kann aber durch ihre Wirkung auf übermangansaures Kali, auf Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze sogleich davon unterschieden werden. Eine sehr verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali mit Essigsäure versetzt, bleibt roth, wird aber durch Ameisensäure nach kurzer Weile entfärbt. Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze mit Essigsäure erwärmt, erleiden keine Veränderung, während Ameisensäure sehr schnell eine Abscheidung von regulinischem Metall veranlasst. — Wird verdünnte Ameisensäure mit Bleioxyd im Ueberschuss digerirt und dann abfiltrirt, so reagirt das Filtrat nicht alkalisch. Diess ist aber mit der Essigsäure der Fall, welche unter solchen Verhältnissen basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugt, dessen wässerige Lösung (Bleiessig) alkalisch reagirt. Erkennung der Ameisensäure.

In den Ameisensäure-Salzen verhält sich der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Base wie 3 : 1, die concentrirteste Ameisenäure, welche, wie oben erwähnt, noch 19 $^1/_2$ % Wasser enthält, ist somit Ameisensäurehydrat, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen HO, C^2HO^3 entspricht. Das Ameisensäureradical $= C^2H$ wird Formyl genannt und abgekürzt durch Fo, die Säure selbst durch FoO^3 oder $\bar{F}o$ dargestellt. Die Ameisensäure-Salze (*Sales formici, Formiates*) sind sämmtlich in Wasser Ameisensäure-Salze.

löslich, wenig löslich sind das Magnesia- und das Bleioxydsalz (weiterer Unterschied von der Essigsäure); die Lösung färbt sich mit Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, bei Abwesenheit von überschüssiger Mineralsäure, roth; zu einer Silbersalzlösung zugesetzt und damit erwärmt, veranlassen sie die Ausscheidung metallischen Silbers. Die ameisensauren fixen Alkalien liefern in der Wärme kohlensaures Salz, Kohlenoxyd und Wasserstoffgas.

Spiritus Formicarum Ameisensäure macht den wesentlich wirksamen Bestandtheil des Ameisengeistes (*Spiritus Formicarum*) aus. Derselbe wird besonders kräftig, d. h. reich an Ameisensäure, erhalten, wenn man 2 Th. frische Ameisen mit gleichviel kochendem Wasser übergiesst, das Ganze in einem Mörser zerstösst, dazu noch 2 Th. Wasser und 2 Th. alkoholisirten Weingeist zusetzt und hierauf aus gläsernem Destillirapparate im Chlorcalciumbade vier Theile abdestillirt.

7) Essigsäure.

$\bar{A}c$ oder $C^4H^3O^3 = 51$.

(*Acidum aceticum.*)

Vorkommen der Essigsäure. § 167. Die Essigsäure hat ihren Namen vom Essig, dessen wesentlicher saurer Bestandtheil sie ist und aus welchem sie auch unmittelbar gewonnen wird. Zur Bereitung des Essigs werden weingeisthaltige Flüssigkeiten verwandt, deren Weingeist unter den dazu günstigen Verhältnissen Sauerstoff aus der Luft aufnehmend zu Wasser und Essigsäure sich oxydirt (vergl. S. 233), welche mit dem Wasser und den übrigen Gemengtheilen der geistigen Flüssigkeiten gemengt eben das bildet, was man Essig nennt, und wovon man je nach der Art der angewandten weingeisthaltigen Flüssigkeit mehrere Arten, als Branntweinessig, Weinessig, Bieressig u. s. w. unterscheidet, in welchen aber der wesentliche Träger der Sauerheit ein und derselbe ist. Bei der trockenen Destillation des Holzes wird unter anderen Producten auch eine saure Flüssigkeit (Holzessig) gewonnen, deren saurer Gemengtheil im Wesentlichen ebenfalls Essigsäure ist, aber gemengt mit vielen empyreumatischen und anderen Erzeugnissen der trockenen Destillation. — Für den pharmaceutischen Bedarf kann ein sehr vorzüglicher Essig nach folgendem sehr einfachen Verfahren, welches unlängst von Dr. C. F. Haenle veröffentlicht worden (Neues Repertor. f. Pharmacie v. A. Buchner, Bd. 10, S. 557), dargestellt werden: Man nehme hierzu 2 Fässchen von Eichen- oder Buchenholz, von etwa ½ Eimer Inhalt. Das erste erhält auf der vorderen Seite, oberhalb in gerader Richtung über dem Hahn, 1—1½ Zoll vom Rande entfernt, eine

Oeffnung, die als Luftloch dient und so gebohrt ist, dass sie ½ Zoll Durchmesser hat. Beide Fässer werden in einem Keller, der des Winters warm gehalten werden kann, fest gelagert. Zuerst füllt man das erste mit einem recht guten Wein- oder Branntweinessig bis an das Luftloch, lässt ihn 14 Tage ruhig liegen, damit die Poren des Holzes recht davon durchdrungen werden, zieht dann 3 Quart davon ab, die man in das zweite oder Vorrathsfässchen bringt, und ersetzt diese 3 Quart mit eben so viel kochendem Wasser, dem man 12 Unzen fuselfreien Weingeist von 80 % Tralles zugesetzt hat. Nach Verlauf von 14 Tagen bis 3 Wochen nimmt man wieder 3 Quart davon, welche man zu dem in das zweite Fässchen befindlichen giesst. und ersetzt diese auf gleiche Weise mit kochendem Wasser und Weingeist. Man fährt so fort, alle 14 Tage die Operation zu wiederholen. Die grössere Masse von Essig befördert die Umwandlung des Weingeistes, ohne dass es nöthig ist, auf eine höhere Temperatur Rücksicht zu nehmen, wie es die Essigfabrikanten nöthig haben. Darstellung von Essig.

Behufs der Gewinnung reiner Essigsäure wird der Essig, am besten Branntweinessig oder rectificirter Holzessig, mit kohlensaurem Natron neutralisirt; die neutrale Flüssigkeit wird bis zur Trockene verdampft und die trockene Salzmasse in einem eisernen Kessel allmälig bis zum Schmelzen (290—300°) erhitzt und dabei so lange erhalten, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine nach dem Filtriren farblose Flüssigkeit liefert, d. h. bis alle fremdartigen Stoffe theils verflüchtigt, theils verkohlt sind. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Filtration von den kohligen Theilen getrennt und darauf zur Krystallisation gebracht. Dieses Salz $= NaO\,C^4H^3O^3 6HO$ $= 136{,}2$, welches im Handel unter dem Namen **rohes essigsaures Natron** (*Natrum aceticum crudum*) oder auch **Rothsalz**, wegen seiner Anwendung in der Färberei, vorkommt, wird in pharmaceutischen Laboratorien zur Darstellung der Essigsäure benützt, wovon man eine minder concentrirte und eine concentrirteste unterscheidet. Gewinnung von Essigsäure daraus.

§ 168. *a*) **Minder concentrirte Essigsäure** oder **concentrirter Essig** (*Acetum concentratum Ph. Bor., Acidum aceticum concentratum purum Ph. Austr.*). Man giesst in einen kurzhalsigen Destillirkolben von passender Grösse eine erkaltete Mischung aus 6 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. Wasser, schüttet dann allmälig 15 Th. krystallisirtes essigsaures Natron hinzu, lutirt einen Helm auf, dessen verlängerte Röhre in eine passende, verhältnissmässig möglichst grosse Vorlage ausmündet, umgiebt den Kolben bis an den Hals mit Sand, und destillirt bei mässigem Feuer so lange, als sich noch Dämpfe in dem Halse condensiren. Das Destillat wird gegen 14 Theile betragen, enthält gegen 33 % wasserleere Essigsäure und dessen Aequivalent da- Concentrirter Essig.

Concentrirter Essig.

her = $154\frac{1}{2}$. Es bedarf selten einer Rectification; nur wenn das angewandte essigsaure Natron kochsalzhaltig war, was allerdings meistens der Fall ist, wird das Destillat auch salzsäurehaltig sein. Es muss in solchem Falle über etwas essigsaures Natron rectificirt werden, nachdem man etwa vorhandene schwefelige Säure durch einen geringen Zusatz einer Auflösung von rothem chromsaurem Kali beseitigt hat. Das reine Rectificat wird endlich mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, als erforderlich, um dessen spec. Gewicht auf 1,040 bei $17\frac{1}{2}$° C. zu bringen. Es enthält dann 75 % Wasser und 25 % Essigsäure, dessen Aequivalent ist folglich = 204.

Concentrirteste Essigsäure.

§ 169. *b*) Concentrirteste Essigsäure (*Acidum aceticum Ph. Bor., Acidum aceticum concentratissimum Ph. Austr., Acetum radicale s. glaciale*). Eine beliebige Menge krystallisirtes essigsaures Natron wird in einem tarirten eisernen Kessel über gelindem freiem Feuer und unter stetem Umrühren so lange erhitzt, bis alles Krystallwasser vollständig entwichen, d. h. bis bei wiederholter Wägung des Kessels keine weitere Gewichtsabnahme wahrgenommen wird. Das trockene Salz wird hierauf durch ein Sieb geschlagen, mit dem doppelten Gewichte gepulvertem zweifachschwefelsaurem Kali (vgl. § 198) möglichst genau gemischt und die Mischung schnell in eine Retorte von gewöhnlichem grünen Glase eingetragen. Die Retorte, welche bis nahe an die Biegung des Halses von der Mischung angefüllt sein kann, wird in eine Sandkapelle gesetzt, vollständig mit Sand überdeckt und deren Hals bis in die Wölbung einer passenden Vorlage gesenkt. Ein weiteres Lutiren ist nicht erforderlich. Die Destillation geht bei gelindem Feuer leicht von statten. Sobald gegen das Ende der Destillation bei etwas verstärktem Feuer die Tropfen sich nur langsam folgen, ist es gut, bevor man das Feuer noch mehr verstärkt, die Vorlage in eine tarirte, etwas erwärmte Flasche auszugiessen, damit das Destillat durch das noch weiter Ueberdestillirende, welches leicht brenzlich sein kann, nicht verunreinigt werde. Aus dem Gewichte des Destillats lässt sich übrigens leicht ersehen, ob die Operation noch weiter fortzusetzen oder nicht. 12 Th. krystallisirtes essigsaures Natron (= $7\frac{1}{4}$ Th. wasserleeres) liefern etwas über 5 Th. Destillat. Dieses letztere ist gewöhnlich etwas salzsäurehaltig und ausserdem auch durch den Antheil der Mischung verunreinigt, welcher in dem Halse der Retorte hängen geblieben war und durch das Ueberdestillirende herabgespült wurde. Behufs der Reinigung prüft man das Destillat zunächst auf schwefelige Säure, beseitigt diese, falls sie vorhanden sein sollte, mittelst eines geringen Zusatzes gepulverten rothen chromsauren Kali's, löst dann $\frac{1}{16}$ vom Gesammtgewichte des Destillats wasserleeres essigsaures Natron darin auf und rectificirt es aus einer tubulirten Retorte. Das also gewonnene reine Essigsäurehydrat = $HO,C^4H^3O^3$ wird von 12 Th.

krystallisirtem essigsauren Natron sehr nahe 5 Th. betragen. Der Rückstand in der Retorte, ein Gemenge aus schwefelsaurem Kali und Natron, kann in pharmaceutischen Laboratorien nicht wohl mit Nutzen verwerthet werden. Man sucht ihn daher durch behutsames Spülen mit Wasser aus der Retorte zu entfernen. Benutzt man zur Destillation anstatt einer Retorte einen Kolben mit Helm, so lässt sich allerdings das Eintragen der Mischung und die Entfernung des Rückstandes mit geringer Mühe bewerkstelligen.

§ 170. Beide, der concentrirte Essig und die concentrirteste Essigsäure, sind wasserklare, farblose Flüssigkeiten von mehr oder weniger starkem, saurem Geruch und Geschmack. Die letztere, die concentrirteste Essigsäure, in 100 Th. 84—85 Th. Essigsäure und 16—15 Th. Wasser enthaltend, erstarrt bei einer dem Frostpunkte nahen Temperatur zu einer grossblätterigen krystallinischen Masse, daher der ältere Name *Acetum glaciale*, Eisessig. Sie besitzt im reinsten Zustande bei + 16° C. ein spec. Gew. = 1,0635, siedet bei + 117°, entzündliche Dämpfe liefernd, ist mit ätherischen Oelen in allen Verhältnissen mischbar, löst auch Campher in grosser Menge auf. Der concentrirte Essig besitzt in Folge seines grösseren Wassergehalts (74—75 %) diese Eigenschaften nicht. Beide können aber rücksichtlich ihres Essigsäuregehalts auf chemischem Wege leicht daran erkannt werden, dass sie nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali beim Zusatze von Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung eine tiefrothe Mischung liefern. Das Vorhandensein der erforderlichen Stärke kann nicht wie bei den Mineralsäuren aus dem spec. Gewichte erkannt werden, weil die Essigsäure die anomale Erscheinung darbietet, dass bis zu einem gewissen Punkte ein Gehalt von Wasser das spec. Gewicht vermehrt, jenseits desselben aber wieder vermindert. So besitzt eine Mischung aus 1 Aequiv. Essigsäurehydrat = 60, dessen spec. Gew. bei + 16° = 1,0635 ist, mit 2 Aequiv. Wasser = 18 ein spec. Gew. = 1,078; ein grösserer Wassergehalt bewirkt aber keine grössere Verdichtung, vielmehr hat 1 Mischung aus 1 Aequiv. des Hydrats und 9 Aequiv. Wasser wieder ein spec. Gewicht = 1,0635.

Eigenschaften der Essigsäure.

Erkennung.

Bei der concentrirtesten Essigsäure kommt es für die medicinische Anwendnung auf eine absolut äusserste Concentration wenig an, es reicht zu diesem Zwecke eine Concentration vollkommen aus, bei welcher die Säure mit ätherischen Oelen, z. B. Nelkenöl, noch in jedem Verhältnisse mischbar ist, und diess ist der Fall, wenn der Wassergehalt 18 — 19 % nicht übersteigt. Der Gehalt des concentrirten Essigs an reiner Essigsäure soll 25 % betragen. Diess ergiebt sich nun theils aus dem spec. Gewichte (1,040 bei 17,5° C.), theils aus der neutralisirenden Wirkung, z. B. gegen kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron.

Ermittelung des Säuregehalts.

Das Aequivalent der wasserleeren Essigsäure beträgt 51, das Aequivalent eines richtig beschaffenen concentrirten Essigs folglich 204. Das Aequivalent des wasserleeren kohlensauren Kali's ist = 69,2, das des gleichnamigen Natronsalzes = 53,2 und des krystallwasserhaltigen = 143,2, d. h. mit anderen Worten: 69,2 Gr. wasserleeres kohlensaures Kali oder 53,2 Gr. wasserleeres kohlensaures Natron oder endlich 143,2 Gr. krystallisirtes kohlensaures Natron erfordern zur Neutralisation von richtigbeschaffenem concentrirten Essig genau 204 Gr. Das krystallisirte kohlensaure Natron wird von richtiger Beschaffenheit mehrentheils zur Hand sein, nicht so die beiden ersteren, daher auch dessen Anwendung vorzuziehen. Doch kann man auch mit gleicher Bequemlichkeit sich des officinellen *Liquoris Kali carbonici* bedienen, welcher bei einem spec. Gew. = 1,33 bei 17,5 C. 28 % wasserleeres kohlensaures Kali enthält, und wovon folglich sehr nahe 5 Drachmen erforderlich sein werden, um 4 Drachmen concentrirten Essig von 25 % Säuregehalt zu neutralisiren.

Prüfung auf Reinheit.

§ 171. Der concentrirte und der Eisessig könnten in Folge ihrer Bereitungsweise durch Empyreuma, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, schwefelige Säure und endlich durch Metalle verunreinigt sein, letzteres nämlich, wenn zur Darstellung nicht essigsaures Natron, sondern essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) benutzt worden wäre.

Das Empyreuma tritt besonders nach der Neutralisation durch ein Alkali deutlich hervor.

Die Schwefelsäure wird mittelst einer verdünnten Auflösung von Chlorbaryum, die Salzsäure mittelst einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erkannt.

Salpetersäure kann gegenwärtig sein, wenn salpetersäurehaltige Schwefelsäure oder salpeterhaltiges zweifach-schwefelsaures Kali benutzt und das Product nicht über essigsaures Natron rectificirt worden ist. Behufs der Prüfung giesst man etwas von der Essigsäure in ein Reagensglas, fügt so viel Indiglösung hinzu, als gerade erforderlich, um der Säure einen Stich in das Bläuliche zu ertheilen, und erwärmt — bei Anwesenheit von Salpetersäure verschwindet die Farbe.

Schwefelige Säure wird mittelst chromsauren Kali's erkannt. Man giesst zu diesem Behufe etwas von der Säure in ein Reagensglas und fügt dann einen Tropfen einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali hinzu — bei Abwesenheit von schwefeliger Säure bleibt die Mischung gelb, gegentheils färbt sie sich grün.

Metalle werden mittelst Schwefelwasserstoffwassers erkannt. Zu diesem Zwecke wird $\frac{1}{2}$—1 Unze von dem Essig in einem nach geschehener Mischung zu verschliessenden Glase mit einem gleichen Volum oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser ver-

setzt — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend eine Trübung eintreten. Eine farbige Trübung würde auf schädliche Metalle, eine weisse auf schwefelige Säure hinweisen.

§ 172. Die Essigsäure ist von Gerhardt wasserfrei dargestellt worden durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf geschmolzenes essigsaures Kali, nämlich: $PO^2Cl^3 + 6\,NaO\bar{A}c = 3\,NaCl + 3\,NaO, PO^5 + 6\,\bar{A}c$. Es ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, im Wasser ölartig untersinkend, durch warmes Wasser sogleich in hydratische Säure sich umwandelnd; siedet bei 137°. Im Kreise des elektrischen Stroms zerfällt das Essigsäurehydrat in Methyl, Kohlensäure und Wasserstoff, nämlich: $HO, C^4H^3O^3 = C^2H^3 + 2\,CO^2 + H$, aus welchem Verhalten, mit Berücksichtigung noch anderer Umwandlungen, man gefolgert hat, dass sie eine gepaarte Säure sei, aus Kleesäure, dem Träger der Sauerheit, und Methyl als Paarling bestehend. Das Radical der Essigsäure wäre demnach Oxalyl, das Radical der Kleesäure mit Methyl gepaart, folglich Methyl-Oxalyl $= C^2H^3, Ox$, die Säure selbst Methyl-Oxalsäure $= C^2H^3, Ox\dot{O}^3$, wofür die Eigennamen Acetyl und Acetylsäure $= AcO^3$ oder $\bar{A}c$ der Kürze wegen gebraucht werden. Mit den Basen verbindet sich die Essigsäure zu Essigsäure-Salzen (*Sales acetici, Acetates*), deren Zusammensetzung im normalen Zustande der allgemeinen Formel $MO + C^4H^3O^3$ oder $MO\bar{A}c$ entspricht; sie sind alle in Wasser löslich, wenig löslich sind jedoch das Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalz, daher auch in nicht allzuverdünnten Lösungen von Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalzen durch Auflösungen von essigsauren Alkalien krystallinische Niederschläge von essigsaurem Quecksilberoxydul- und Silbersalz veranlasst werden. Speciell werden aber die essigsauren Salze an ihrem Verhalten gegen eine Auflösung von Eisenoxyd oder Eisenchlorid erkannt. Die Mischung nimmt eine tiefrothe Farbe an, welche beim Zusatz von freier Salzsäure wieder verschwindet (Unterschied von den Rhodanmetallen). In concentrirten Lösungen von Magnesia- und Bleioxydsalzen bringen essigsaure Salze keine krystallinischen Niederschläge hervor (Unterschied von den ameisensauren Salzen, vergl. ausserdem S. 271). Dampfförmig durch eine schwachglühende, mit Kohlenstücken gefüllte Porcellanröhre geleitet, zerfällt die Essigsäure zum Theil in Kohlensäure und eine neutrale geistige Flüssigkeit, Aceton genannt. Aehnlich verhalten sich gewisse essigsaure Salze, z. B. essigsaures Bleioxyd, essigsaurer Baryt, wenn sie im entwässerten Zustande der trockenen Destillation unterworfen werden. Kohlensaure Salze bleiben zurück und Aceton destillirt über, jedoch durch brenzliche Nebenproducte mehr oder weniger verunreinigt.

Wasserfreie Essigsäure.

Essigsäure-Salze.

Gewinnung von Aceton.

§ 173. Das Aceton, auch Brenzessiggeist (*Spiritus pyroaceticus*) genannt, wurde vor einiger Zeit von England aus unter dem Namen Hasting's Naphtha als specifisches Heilmittel gegen Luftröhrenschwindsucht empfohlen, wird daher auch zuweilen in Apotheken verlangt. Die Bereitung geschieht am zweckmässigsten mittelst essigsauren Baryts. Man neutralisirt zu diesem Zwecke eine beliebige Menge concentrirten Essigs mit kohlensaurem Baryt und lässt die Lösung unter stetem Umrühren bis zur Trockene verdunsten. Fünf Pfund concentrirter Essig werden zur Sättigung etwas über $2\frac{1}{4}$ Pfund kohlensauren Baryt bedürfen und sehr nahe 3 Pfund trockenen essigsauren Baryt liefern. Man füllt das Pulver in eine Retorte, überdeckt diese in einer Sandkapelle vollständig mit Sand, verbindet sie luftdicht mit einer tubulirten Vorlage, welche man mit nassen Tüchern und Eis umgiebt und mittelst eines Ableitungsrohres mit einer zweiten ebenfalls mit Eis umgebenen Flasche verbindet. Man giebt Feuer unter die Kapelle und steigert es allmälig bis zum Glühen des Kapellenbodens. Man lässt erkalten, giesst dann den Inhalt beider Vorlagen, gegen 7 Unzen von 5 Pfund concentrirtem Essig betragend, in eine Retorte über, worin frisch ausgeglühte Kohlen in linsengrossen Stücken sich befinden, und rectificirt aus dem Chlorcalciumbade. Das Rectificat besitzt ein spec. Gewicht = 0,820 bei $17\frac{1}{2}$° C. Durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium kann es noch weiter entwässert werden und besitzt dann ein spec. Gew. von 0,793.

Das reine Aceton ist ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum von durchdringendem geistigem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 56°, ist mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel C^3H^3O, wonach es also als mit Kohlenoxyd gepaartes Methyl betrachtet werden könnte. Wird diese Formel verdoppelt, wie es von vielen Chemikern geschieht, so kann das Aceton als eine gepaarte Verbindung von Essigsäurealdehyd mit Methylen betrachtet werden, nämlich $C^4H^4O^2, C^2H^2$.

Was man unter Acetone im Allgemeinen versteht.

Den essigsauren Salzen ähnlich verhalten sich die Salze noch vieler anderer Säuren, wenn sie unter gleichen Verhältnissen der trockenen Destillation unterworfen werden. Sie werden in kohlensaure Salze verwandelt unter gleichzeitiger Bildung von dem Aceton analogen Producten, für welche der Name Acetone (Ketone nach Gmelin) auch als Collectivname gebraucht wird. So hat man, ausser dem Aceton im engern Sinne, Butyron, Valeron, Benzon u. s. w. Sie theilen mit den Aldehyden die Eigenschaft, mit den zweifach-schwefeligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen einzugehen.

Alkarsin oder Kakodyloxyd.

§ 174. Unterwirft man ein inniges Gemeng aus gleichen Theilen trockenen essigsauren Kali's und arseniger Säure (AsO^3) bei vollständig abgehaltener Luft der trockenen Destillation, so werden ganz eigenthümliche Producte erzeugt. Man erhält in der durch Eis abgekühlten Vorlage eine an der Luft rauchende, von selbst dabei sich entzündende, höchst widerwärtig riechende, sehr giftige Flüssigkeit, welche ehemals nach ihrem Entdecker Cadet's rauchende Flüssigkeit genannt wurde und, wie zuerst von Bunsen nachgewiesen, als Hauptgemengtheil ein kohlenstoff-, wasserstoff- und arsenhaltiges basisches Oxyd enthält, dem er anfangs den Namen Alkarsin gab, weil es in Betreff der empirischen Zusammensetzung als Weinalkohol ($C^4H^6O^2$) sich betrachten liess, dessen Sauerstoff zur Hälfte durch Arsen ersetzt ist, also = $C^4H^6{}^{O}_{As}$. Berzelius sprach zuerst die Ansicht aus, dass das Alkarsin ein Oxyd eines ternären Radicals = C^4H^6As sei, für welches er den Namen Kakodyl (von κακώδης, übelriechend) vorschlug, und in der That gelang es auch Bunsen,

dieses Radical zu isoliren durch Zersetzung der Chlorverbindung mittelst Zinks. Es ist ein aus 2 Aeq. Methyl und 1 Aeq. Arsen gepaarter Körper, dessen rationelle Benennung demzufolge Arsenbimethyl = $AsMe^2$ sein würde. Das Alkarsin ist Arsenbimethyloxyd = $AsMe^2, O$, dessen Entstehung aus essigsaurem Kali und arseniger Säure darauf beruht, dass unter den angegebenen Verhältnissen von 2 Aequival. Methyl-Kleesäure ($2MeC^2O^3$) die Kleesäure auf Kosten von 1 Aeq. arseniger Säure zu Kohlensäure oxydirt wird, während das Methyl im Momente des Freiwerdens mit dem, was von der arsenigen Säure übrigbleibt (AsO), sich vereinigt (vergl S. 257).

Das Kakodyl oder Arsenbimethyl ist eine wasserhelle Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, bei — 6° krystallisirend, bei 170° siedend, übertrifft an Selbstentzündlichkeit alle Körper der Art, zerfällt zwischen 400° und 500° in Arsen, ölbildendes Gas und Grubengas. Es verbindet sich unmittelbar mit 1 Aeq. Sauerstoff zu einem basischen, mit 3 Aeq. Sauerstoff zu einem sauren Oxyd, Kakodylsäure, welche ungeachtet ihres grossen Gehalts an Arsen (gegen 54 %) nicht giftig ist und eine grosse Beständigkeit zeigt. Auch mit den übrigen Oxygenoiden verbindet sich das Kakodyl in ähnlichen einfachen und vielfachen Verhältnissen. Kakodyl.

8) Buttersäure.

$\overline{Bu}$ oder $C^8H^7O^3 = 79$.

(*Acidum butyricum.*)

§ 175. Die Buttersäure wurde zunächst als Entmischungsproduct des Butterfettes (Butyrin) sowohl bei der Verseifung, als auch bei anderen Zersetzungsvorgängen innerhalb (daher ihr Auftreten in manchen thierischen Absonderungen) und ausserhalb des Organismus, so beim Ranzigwerden der Butter, wahrgenommen, daher auch der Name. Sie ist das Oxydationsproduct des Butteralkohols = $C^8H^{10}O^2$, welcher in dem bei der Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelasse als Nebenproduct gewonnenen Fuselöle enthalten ist, und verhält sich zu diesem wie Essigsäure zum Weinalkohol. In reichlicher Menge wird sie besonders bei der Zersetzung des milchsauren Kalks (vgl. S. 268) in Berührung mit faulendem Käse erzeugt. Fertig gebildet findet sie sich im Johannisbrote, den Schoten von *Ceratonia siliqua*, aus welchem sie auch am vortheilhaftesten dargestellt wird, und zwar verfährt man dabei am zweckmässigsten nach folgender von Marsson angegebenen Methode. Vorkommen

Acht Pfund Johannisbrot werden zerstossen, mittelst eines Siebes von den Samen befreit, darauf mit 20 Pfund Wasser übergossen, 1½ Pfund Kreide zugesetzt und das Gemenge etwa 3 Wochen an einem zwischen 30 und 40° C. warmen Orte hingestellt. Die ganze Masse wird nun mit Wasser verdünnt, aufgekocht, 1½ Pfd. mit gleichviel Wasser verdünnte engl. Schwefelsäure zugemischt und nun aus der Blase destillirt, so lange das Destillat noch merklich sauer reagirt. Zu dem Destillate wird von einer und Gewinnung der Buttersäure.

Darstellung von Buttersäure.

abgewogenen Menge krystallisirten kohlensauren Natrons so viel zugefügt, als zur Neutralisation erforderlich; das Gewicht des verbrauchten Salzes dann bestimmt und die neutrale Flüssigkeit durch Eindampfen so weit concentrirt, dass der Rückstand dem Gewichte nach ungefähr so viel beträgt, als krystallisirtes kohlensaures Natron verbraucht worden, oder etwas darüber. Man giesst die concentrirte Lösung in eine geräumige Flasche und fügt allmälig auf 3 Theile verbrauchtes krystallisirtes kohlensaures Natron 2 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu, welche man vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnt hat. Die Buttersäure wird abgeschieden und sammelt sich auf der Oberfläche der salzigen Flüssigkeit. Sie wird mittelst eines Hebers oder eines Scheidetrichters abgenommen und aus einer tubulirten Retorte rectificirt. Anfangs destillirt wasserhaltiges Buttersäurehydrat über, bis der Siedepunkt auf 160° oder etwas darüber gestiegen ist, wo nun reines Buttersäurehydrat übergeht. Die Ausbeute wird gegen 14 — 16 Unzen betragen, kann aber leicht verdoppelt werden, wenn zu dem Gemenge aus zerkleinertem Johannisbrote und Wasser noch 16—20 Unzen Stärkezucker zugefügt werden und die doppelte Menge Kreide genommen, im Uebrigen aber ganz in derselben Weise verfahren wird. Dass bei der nachherigen Destillation auch die Schwefelsäure verdoppelt werden muss, versteht sich wohl von selbst.

Eigenschaften.

Im concentrirtesten Zustande entspricht die Zusammensetzung der Buttersäure der empirischen Formel HO, $C^8H^7O^3$. Im Kreise des elektrischen Stromes verhält sie sich wie eine gepaarte Verbindung von Kleesäure mit einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C^6H^7. Man hat diesen Kohlenwasserstoff **Butyl** genannt. Das Radical der Buttersäure wäre demnach Butyl-Oxalyl = C^6H^7, Ox, die Säure selbst Butyl-Oxalsäure, wofür die Eigennamen Butyryl = Bu und Butyrylsäure = BuO^3 oder auch $\overline{Bu}$ = 79.

Das Buttersäurehydrat, HO, BuO^3, ist ein farbloses, wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem sauren Geruche nach Essigsäure und ranziger Butter und ätzendem sauren Geschmacke, besitzt ein spec. Gew. = 0,976, siedet bei 164°, brennt mit hellleuchtender Flamme, ist mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, wird aus der wässerigen Lösung durch Phosphorsäure, Chlorcalcium und andere Salze als eine ölige Schicht abgeschieden.

Die **Buttersäuresalze** sind in Wasser löslich und krystallisirbar; in feuchtem Zustande haben sie in geringem Maasse den Geruch der Säure, sehr stark tritt aber derselbe hervor beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure.

9) Baldriansäure.

Va oder $C^{10}H^9O^3 = 93$.

(*Acidum valerianicum.*)

§ 176. Die Baldrian- oder Valeriansäure hat von ihrem Vorkommen in der Baldrianwurzel den Namen; sie findet sich ausserdem noch vor in der Angelicawurzel, in den Beeren und in der Rinde des Schneeballbaums (*Viburnum Opulus*) und unter den sauren Verseifungsproducten des Thranes von *Delphinus globiceps*. Sie entsteht bei der Fäulniss des Kasein's, daher ihr Vorkommen in altem Käse, ferner bei der Destillation von Proteinsubstanzen überhaupt mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, endlich bei der Oxydation des Amylalkohols (vgl. S. 233), zu welchem sie in derselben Beziehung steht wie die Essigsäure zum Weinalkohol. Sie ist in neuerer Zeit in Verbindung mit Zinkund Wismuthoxyd, mit Magnesia und mit Chinin als Arzneimittel, und eben so auch in Verbindung mit Aethyl- und Amyloxyd als Parfüm in Anwendung gekommen und wird zu diesen Zwecken in pharmaceutischen Laboratorien bereitet. Als Material dazu dient vorzugsweise Kartoffelfuselöl, das im Wesentlichen aus Amylalkohol, gewöhnlich auch Amyloxydhydrat genannt, besteht. Man verfährt folgendermaassen: Vorkommen und künstliche Darstellung von Baldriansäure.

Vier Pfund englische Schwefelsäure werden allmälig und unter jedesmaligem Umschütteln oder Umrühren in 3½ Pfund gereinigtes Fuselöl eingetragen, wobei man, um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, das Mischungsgefäss mit kaltem Wasser umgiebt. Anderseits werden 8 Pfund rothes chromsaures Kali zu einem groben Pulver zerstossen und in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst. Diese letztere Lösung wird zunächst in eine kupferne Destillirblase, worin bereits 20 Qrt. Wasser sich befinden, eingetragen, 8 Pfd. Schwefelsäure und darauf die erstere Mischung, nachdem sie 24 Std. sich selbst überlassen gewesen, in einem dünnen Strahle unter fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Stocke zugefügt. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis die gelbe Farbe des Gemenges vollständig verschwunden und in eine grüne übergegangen ist. Man setzt hierauf den Helm auf, lutirt die Fugen und destillirt so lange, als das Destillat noch merklich sauer reagirt.

Zu diesem sauren Destillat fügt man nun, ohne vorher das aufschwimmende Oel davon zu trennen, so lange von einer abgewogenen Menge einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron zu, bis es schwach alkalisch reagirt, und notirt, wie viel von kohlensaurem Natron zu diesem Zwecke erforderlich gewesen. Man trennt hierauf zunächst mittelst eines Hebers, dessen einen Schenkel man in die wässerige Lösung bis auf den Grund einsenkt, und darauf mittelst eines Scheidetrichters

Gewinnung von Baldriansäure.

die ölige Flüssigkeit von der wässerigen und lässt diese so weit verdampfen, bis der Rückstand dem Gewichte nach ungefähr dem anderthalbfachen Gewichte des aufgewandten krystallisirten kohlensauren Natrons entspricht. Man giesst die Flüssigkeit in eine geräumige weitmündige Flasche und fügt behutsam und allmälig $^2/_3$ vom Gewichte des verbrauchten kohlensauren Natrons englische Schwefelsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, hinzu. Die hierdurch abgeschiedene Baldriansäure sammelt sich oberhalb der Salzlösung. Sie wird mittelst eines Scheidetrichters abgeschieden und aus einer tubulirten Retorte im Sandbade rectificirt. Anfangs destillirt bei einer, 130° wenig übersteigenden Temperatur Baldriansäure und Wasser über, welche sich in der gut abzukühlenden Vorlage in zwei Schichten scheiden. Allmälig steigt aber der Siedepunkt, bis endlich bei 170° oder wenig darüber reines Baldriansäurehydrat übergeht.

Der Vorgang bei diesem Processe lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\overbrace{3C^{10}H^{12}O^{2}}^{264,4} + \overbrace{4(KO\,2CrO^{3})}^{605} + \overbrace{16HOSO^{3}}^{784} + Aq =$$
$$3C^{10}H^{9}O^{3} + 4(KO\,Cr^{2}O^{3}\,4SO^{3}) + Aq.$$

Baldrianaldehyd.

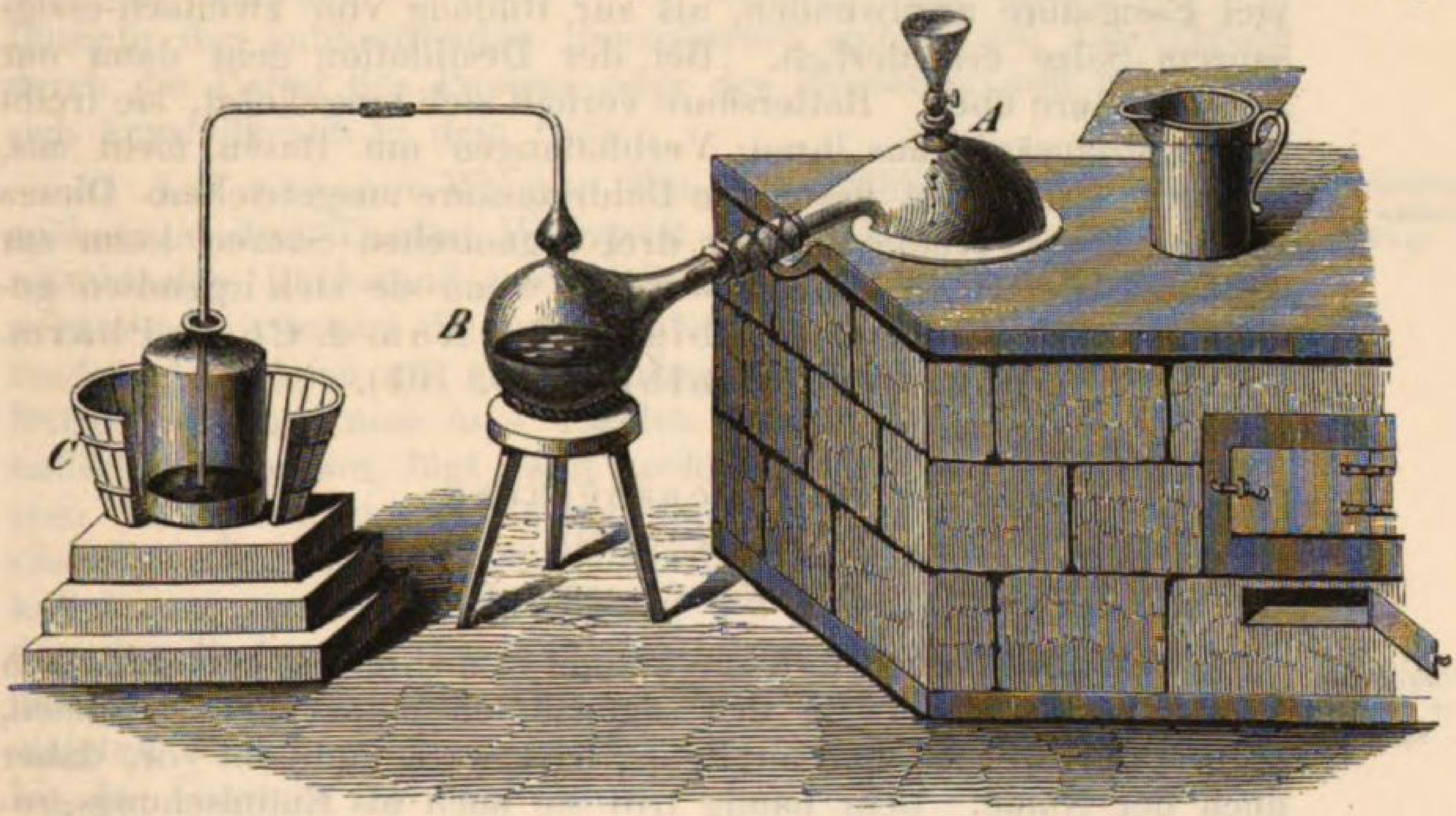
Der ölige Antheil des Destillats, welcher vom kohlensauren Natron nicht aufgenommen wird, ist ein Gemisch aus baldriansaurem Amyloxyd und Baldrianaldehyd, welche durch eine fractionirte Destillation leicht von einander getrennt werden können, da das Baldrianaldehyd noch unter 100°, das baldriansaure Amyloxyd aber erst über 190° siedet. Das Gemisch selbst, oder eine Auflösung desselben in Weingeist, kommt zuweilen im Handel vor unter dem Namen Ananasäther, wegen seines ananasähnlichen Geruchs. Findet es unter letzterem Namen keinen Absatz, so kann es bis zur nächsten Operation aufbewahrt und bei der Verwendung für $^2/_3$ so viel Amylalkohol in Rechnung gebracht werden.

Bei Arbeit in kleinerem Maassstabe und unter Anwendung von rohem Fuselöl kann man auch folgendermaassen verfahren (H. Grüneberg): In die im Sandbade befindliche tubulirte Retorte *A* (Fig. 83), welche mit einer geräumigen, ebenfalls tubulirten Vorlage *B* luftdicht verbunden ist, die wiederum mit einer mit kaltem Wasser umgebenen Flasche *C* in Verbindung steht, werden durch den Tubus zunächst $4^1/_2$ Pfund heisses Wasser, dann $2^3/_4$ Pfund zerstossenes zweifach-chromsaures Kali eingetragen, der Inhalt bis nahe zum Kochen erhitzt und darauf durch einen in den Tubus mittelst eines durchbohrten Korkes befestigten mit einem Hahn versehenen Trichter in einem dünnen Strahle ein erkaltetes Gemisch aus 1 Pfund Fuselöl und 4 Pfund englischer Schwefelsäure, welches nachträglich mit 2 Pfund Wasser

verdünnt worden, einfliessen gelassen, so dass der Inhalt der Retorte nicht aus dem Sieden kommt. In der Vorlage sammelt sich das aus 2 Schichten, einer öligen und einer wässerigen, bestehende

Bereitung von Baldriansäure nach Grüneberg.

Fig. 83.



Destillat, ein Theil davon auch in der abgekühlten Flasche, worin man etwas Wasser vorgeschlagen, so dass das Rohr innerhalb dieses ausmündet. Nach beendeter Destillation verfährt man mit den vermischten Destillaten wie im Vorhergehenden. Wenn man den Rückstand in der Retorte, mit Wasser verdünnt, in einer Destillirblase der Destillation unterwirft, so gewinnt man noch eine Portion baldriansäurehaltiges Wasser, welches zugleich mit dem ersteren auf Baldriansäure verarbeitet werden kann.

Eigenschaften und Constitution der Baldriansäure.

Die concentrirteste Baldriansäure = $HO, C^{10}H^{9}O^{3}$ ist eine farblose ölige Flüssigkeit von starksaurem baldrianähnlichen Geruche und Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,937, siedet bei 175°, ist in Aether, Weingeist und Essigsäure in allen Verhältnissen löslich, löst sich in 30 Th. Wasser und nimmt selbst $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes, = 2 Aeq., Wasser auf, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren; das Aeq. dieser Säure ($3HO, C^{10}H^{9}O^{3}$) ist folglich 120. Im Kreise des elektrischen Stromes wird das Baldriansäurehydrat in Wasserstoff, Kohlensäure und einen ölig-flüssigen Kohlenwasserstoff, Valyl = $C^{8}H^{9}$ genannt, zerlegt. Es kann daher die Baldriansäure als Valyl-Kleesäure = $C^{8}H^{9}, C^{2}O^{3}$ oder $C^{8}H^{9}, OxO^{3}$, wofür abgekürzt der Eigenname Valerylsäure zu setzen, betrachtet werden, und wird gewöhnlich ausgedrückt durch VaO^{3} oder $\bar{V}a$ = 93.

Die Baldriansäuresalze besitzen sämmtlich den eigenthümlichen Geruch der Säure, sind meist in Wasser und Weingeist

löslich, krystallisirbar, werden selbst durch Essigsäure zerlegt, und hierdurch aus concentrirten Lösungen wasserhaltiges Baldriansäurehydrat in Form eines Oels abgeschieden. Es ist jedoch, um alle Baldriansäure abzuscheiden, nothwendig, mindestens so viel Essigsäure anzuwenden, als zur Bildung von zweifach-essigsaurem Salze erforderlich. Bei der Destillation geht dann nur Baldriansäure über. Buttersäure verhält sich umgekehrt, sie treibt die Baldriansäure aus ihren Verbindungen mit Basen nicht aus, sondern wird selbst durch die Baldriansäure ausgetrieben. Dieses verschiedene Verhalten dieser drei organischen Säuren kann zur Trennung derselben benutzt werden, wenn sie sich irgendwo gemeinschaftlich vorfinden (Liebig in den Ann. d. Ch. u. Pharm. LXXI. 355; Pharm. Centralbl. 1850. 107).

10) Benzoësäure.

$\overline{Bz}$ oder $C^{14}H^{5}O^{3} = 113$.

(*Acidum benzoïcum.*)

Vorkommen der Benzoësäure.

§ 177. Die Benzoësäure kommt in mehreren vegetabilischen Producten, besonders in den sogenannten natürlichen Balsamen, in grösster Menge aber im Benzoëharz fertig gebildet vor, daher auch der Name. Sehr häufig tritt sie auch als Entmischungsproduct organischer Körper auf, so bei der Einwirkung der Luft auf ätherisches Mandelöl, bei der Zersetzung des Zimmtöls und des Amygdalins durch oxydirende Substanzen, und eben so bei der Destillation von Proteinstoffen mit verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali. Im thierischen Organismus kommt sie in der Form von Hippursäure vor, daher sie auch im Grossen aus dem solche Säure enthaltenden Thierharne abgeschieden wird und unter dem Namen Benzoësäure aus Harn in den Handel kommt. Diese Säure unterscheidet sich wesentlich nur durch den derselben hartnäckig anhängenden Harngeruch von der aus Harz gewonnenen Säure, welche höchst angenehm nach Benzoë riecht. In pharmaceutischen Laboratorien wird die Benzoësäure ausschliesslich durch Abscheidung aus dem Benzoëharz gewonnen, und zwar entweder auf trockenem oder auf nassem Wege. Die auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnene Säure unterscheidet sich von der auf nassem Wege mittelst Weingeistes ausgezogenen durch einen grösseren Gehalt an empyreumatischem Oele, ist daher von stärkerem Geruch und färbt sich mit der Zeit gelb.

Gewinnung aus Benzoëharz auf trockenem Wege.

a) Auf trockenem Wege: Grobgepulvertes Benzoëharz wird für sich, oder mit seinem gleichen Gewichte trockenen Sandes gemengt, in einem runden Topfe von Gusseisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht sehr hoch sind, ausgebreitet. Ueber die Mündung desselben wird ein Blatt lockeres Fliesspapier oder ein Streifen Musselin ausgespannt und darüber ein aus dickem Papier

geklebter Hut gestülpt, der an dem Rande des Topfes mit Bindfaden sorgfältig festgebunden wird. Der Topf wird nun auf Sand gestellt, der auf eine Eisenplatte ausgebreitet ist, unter welcher man ein schwaches Feuer 3—4 Stunden lang unterhält. Die Dämpfe der sublimirenden Benzoësäure gehen mit Leichtigkeit durch die Poren des Papiers oder des Musselins und verdichten sich krystallinisch in dem Hute.

b) Auf nassem Wege: Man löst gröblichgepulvertes Benzoëharz in drei Theilen Weingeist von 80 %, filtrirt die Lösung, wäscht den Rückstand noch mit einem Theil desselben Weingeistes aus, versetzt die vermischten Flüssigkeiten unter fortwährendem Umrühren mit einem hölzernen Stocke mit kohlensaurem Natron, welches man in 4 Theilen Wasser aufgelöst, bis zur alkalischen Reaction, fügt dann noch halb so viel Wasser zu, als man Weingeist zur Auflösung angewandt, giesst das Ganze in eine Destillirblase und zieht den Weingeist ab. Man lässt erkalten und giesst dann die Lösung des benzoësauren Natrons von dem am Boden der Blase abgelagerten Harze, welches letztere noch mit etwas heissem Wasser ausgesüsst wird, ab. Die vereinigten Flüssigkeiten werden so weit verdunstet oder eingekocht, bis das Gewicht des Rückstandes nahehin dem Gewichte des verbrauchten Harzes gleichkommt, darauf erkalten gelassen und in einem geräumigen Topfe oder Napfe allmälig $^1/_3$ so viel englische Schwefelsäure, welche vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnt worden, zugefügt, als krystallisirtes kohlensaures Natron zum Aufschliessen des Harzes verwandt worden. Die ausgeschiedene Säure wird in einem leinenen Seihetuche gesammelt, mit etwas kaltem Wasser ausgesüsst, darauf ausgepresst und getrocknet. Die getrocknete rohe Säure, welche Harz beigemengt enthält, wird hierauf durch Sublimation gereinigt, indem man sie portionenweise in der unter *a* beschriebenen Vorrichtung behandelt. Man erhält je nach der Güte des Harzes 16—18 % Säure, überhaupt wohl bis $^1/_4$ mehr als nach der ersteren Bereitungsweise. Die Säure besitzt einen höchst angenehmen Benzoëgeruch und ist dem Gelbwerden nicht unterworfen. Das ausgeschiedene Harz ist zu Räucherwerken vollkommen gut verwendbar.

Gewinnung auf nassem Wege.

§ 178. Die officinelle, durch Sublimation gewonnene oder gereinigte Benzoësäure erscheint in weissen oder wenig gelblich gefärbten, voluminösen, schuppen- oder nadelförmigen Krystallen, besitzt von den noch anhängenden öligen Theilen einen angenehmen Geruch nach Benzoë und einen süsslich scharfen, brennenden Geschmack. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, schmilzt bei 122° einem Fette ähnlich zu einer farblosen Flüssigkeit (Unterschied von der Hippursäure), erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallinisch, bei 145° fängt sie an stark zu verdampfen und kommt bei 239° in's Kochen. Die Dämpfe reizen die Augen zu Thränen und erregen starken Husten. An

Eigenschaften der Benzoësäure.

Eigenschaften der Benzoësäure.

der Luft erhitzt, fangen die Dämpfe leicht Feuer, und die Säure verbrennt dann mit leuchtender, russender Flamme ohne Rückstand. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Färbung aufgelöst und fällt dann beim Verdünnen mit Wasser unverändert nieder. Bei längerer Digestion mit concentrirter Schwefelsäure liefert die nachträglich durch Wasser abgeschiedene und durch Umkrystallisiren oder Umsublimiren von aller anhängenden Schwefelsäure befreite Säure ein vollkommen geruchloses Product. Die Benzoësäure wird von 200 Theilen kaltem und von 30 Theilen kochendem Wasser gelöst, so dass die heissbereitete Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gesteht. Sie ist auch in Aether, noch mehr in Weingeist und Terpentinöl (Unterschied von der Bernsteinsäure) löslich. Die Zusammensetzung der krystallisirten Benzoësäure entspricht den Verhältnissen $HO, C^{14}H^5O^3 = 9 + 113 = 122$. — Im wasserleeren Zustande war die Benzoësäure lange unbekannt, und erst in neuester Zeit hat G e h r a r d t dieselbe kennen gelehrt. Sie entsteht unter anderen bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid (PO^2Cl^3) auf wasserleere benzoësaure Alkalien, wobei zuerst Ben-

Wasserleere Benzoësäure.

zoyloxychlorid ($C^{14}H^5{}^{O^2}_{Cl}$) entsteht, welches dann auf das benzoësaure Natron reagirt und die Entstehung von Chlornatrium und Benzoësäure-Anhydrid veranlasst. Beide werden dann durch kaltes Wasser, worin das letztere nicht löslich ist, von einander geschieden.

Chemische Constitution.

Gewisse Reactionen lassen die Benzoësäure als eine gepaarte Verbindung von Kleesäure mit einem eigenthümlichen Kohlenwasserstoff erscheinen, welcher P h e n y l oder auch B e n z i d genannt wird, also als Phenyl- oder Benzid-Kleesäure $= C^{12}H^5, C^2O^3$. Das Radical der Benzoësäure wäre demnach eine gepaarte Verbindung von Phenyl mit Oxalyl, dem Radical der Kleesäure, folglich Phenyl-Oxalyl $= C^{12}H^5, Ox$, für welches der Eigenname B e n z o y l = Bz passend sein dürfte, und die Benzoësäure selbst wäre also Benzoylsäure $= BzO^3$ oder $\bar{B}z = 113$. — Wasserfreie Schwefelsäure verwandelt die krystallisirte Benzoësäure in eine gepaarte Schwefelsäure, deren Paarling in mit wasserleerer Benzoësäure gepaartem Schwefelsäurehydrat besteht,

Nitrobenzoësäure.

nämlich $= \bar{B}z\,SO^3, HO\,SO^3$. Von höchst concentrirter Salpetersäure wird sie in Nitrobenzoesäure $= HO, C^{14}(NO^4)H^4O^3$ übergeführt, welche in ihrem Aeusseren mit dem reinen Benzoësäurehydrat die täuschendste Aehnlichkeit hat. Chlor und Brom rufen ebenfalls die Entstehung von chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten hervor. — Im thierischen Organismus wird sie in Hippursäure übergeführt und als solche mit dem Harn ausgeleert.

Die Benzoësäure wird als solche leicht an ihren oben beschriebenen Eigenthümlichkeiten erkannt. Die Reinheit giebt sich

kund durch die vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech, die vollständige Löslichkeit in starkem Weingeist, an dem reinen Benzoëgeruch, endlich an dem Verhalten beim Erhitzen in einem Probircylinder, wobei sie zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, ohne irgend einen bittermandelölähnlichen Geruch zu entwickeln (Unterschied von der Hippursäure). Prüfung auf Reinheit.

§ 179. In Verbindung mit Basen erzeugt die Benzoesäure die Benzoësäure-Salze (*Sales benzoici*, *Benzoates*), wovon keines in der Heilkunde Anwendung findet; nur das benzoësaure Ammoniumoxyd ist in flüssiger Form unter dem Namen *Liquor Ammonii benzoici* von Harles in Vorschlag gebracht worden. Die Benzoësäure-Salze sind übrigens meistens in Wasser löslicher als die reine Säure selbst; am wenigsten löslich ist das benzoësaure Eisenoxyd, daher auch Auflösungen von benzoësauren Alkalien oder von Benzoësäure, nachdem sie zuvor mit einem Alkali neutralisirt worden, mit einer, keine überschüssige Säure enthaltenden Lösung von Eisenoxyd oder Eisenchlorid zusammengebracht, die Entstehung eines voluminösen isabellgelben Niederschlages von benzoësaurem Eisenoxyd hervorrufen. Die Benzoësäure-Salze sind auch meist in Weingeist löslich. In der Hitze werden sie zerstört. Benzoësaurer Kalk, der trockenen Destillation unterworfen, giebt kohlensauren Kalk und Benzon, auch Carbobenzid genannt, $= C^{13}H^{5}O$, welches auch als mit Kohlenoxyd gepaartes Phenyl betrachtet werden kann. Mit überschüssigem Kalkhydrat erhitzt, liefert der benzoësaure Kalk kohlensauren Kalk und Benzin, auch Benzol genannt, $= C^{12}H^{6}$, oder Benzid-Wasserstoff $= C^{12}H^{5},H$. Dieselbe Zersetzung erleidet das Benzoësäurehydrat beim Hindurchleiten der Dämpfe durch ein mit Bimsteinstückchen gefülltes und bis zum Glühen erhitztes Rohr, nämlich: $HO,C^{14}H^{5}O^{3} = 2CO^{2} + C^{12}H^{6}$. Benzoësaures Kupferoxyd liefert bei der trockenen Destillation Kupferoxydul und neben Benzin ein sauerstoffhaltiges flüchtiges Product, welches früher für Benzoyloxyd $= C^{14}H^{5}O^{2}$ gehalten wurde, von welchem aber List und Limpricht nachgewiesen haben, dass es wie benzoësaures Phenyloxyd $= C^{12}H^{5}O,C^{14}H^{5}O^{3}$ sich verhalte. Benzoësäure-Salze.

§ 180. Der Harn der von Vegetabilien sich nährenden Thiere, welcher besonders zur Gewinnung von Benzoësäure geeignet ist, enthält diese Säure mehrentheils in der Form von Hippursäure, d. h. im Zustande der Verbindung mit einem stickstoffhaltigen Paarling, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $NC^{4}H^{3}O^{2}$ entspricht. Als Material zu ihrer Gewinnung dient vorzugsweise der Harn der Pferde (daher der Name), welcher bei nicht zu angestrengter Thätigkeit der Thiere besonders reich an dieser Säure ist. Derselbe wird bald nach der Entleerung mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, einige Augenblicke gekocht, colirt, das Filtrat je nach der Concentration auf $^{1}/_{6}$ bis $^{1}/_{12}$ abgedampft und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch die Hippursäure, Hippursäure.

Hippursäure. welche in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, krystallinisch gefällt wird. Der Niederschlag wird in einem Seihetuche gesammelt, ausgepresst, darauf in der gleichen Menge Wasser vertheilt, mit $\frac{1}{6}$ Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. versetzt, damit 24 Stunden in Berührung gelassen, darauf von Neuem in einem Seihetuche gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ausgepresst, in kochendem Wasser gelöst und krystallisiren gelassen.

Die Hippursäure bedarf von kaltem Wasser gegen 600 Th. zur Lösung, vom Weingeist wird sie viel reichlicher, vom Aether weniger reichlich gelöst, daher man auch mittelst Aether beigemengte Benzoësäure daraus entfernen kann, indem man nämlich zu diesem Behufe die Mischung mit etwas Wasser übergiesst, darauf Aether zusetzt und schüttelt. Die Benzoësäure geht in den Aether über. In Berührung mit faulenden Stoffen wird die Hippursäure zersetzt und die Verbindung zwischen Benzoësäure und Paarling aufgehoben, ebenso auch bei längerem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Der Paarling verwandelt sich jedoch im Ausscheidungsmomente unter Aufnahme von Wasserelementen in Glycocoll oder Leimsüss, nämlich:

$$NC^4H^3O^2 + 2HO = NC^4H^5O^4.$$

Behufs der Gewinnung von Benzoësäure aus Thierharn wird daher entweder der Harn zuvor faulen gelassen, oder die in der oben beschriebenen Weise gewonnene rohe Lösung von hippursaurem Kalk siedend heiss mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, eingekocht und dann erkalten gelassen. Das beim Erkalten Herauskrystallisirende ist Benzoësäure, welche durch Auflösen in conc. Schwefelsäure und nachherige Ausfällung durch Wasser gereinigt werden kann.

Benzin. § 181. Das im Vorhergehenden als Entmischungsproduct der Benzoësäure erwähnte Benzin oder Benzol = $C^{12}H^6$, entsteht ausserdem noch bei der trockenen Destillation mancher anderer organischer Körper, findet sich besonders neben Toluin (Toluol) in reichlicher Menge in dem leichten Steinkohlentheeröle und kann durch fractionirte Destillation daraus gewonnen werden. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruche, einem spec. Gew. = 0,85, siedet bei $80\frac{1}{2}{}^0$, erstarrt bei 0^0 zu einer krystallinischen Masse, geht bei mässigem Erwärmen mit Salpetersäure in Nitrobenzid = $C^{12}{}^{H^5}_{NO^4}$ über. —

Nitrobenzid. Das Nitrobenzid ist eine gelblich gefärbte, in Wasser unlösliche, mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, wird wegen seines angenehmen Geruchs nach Zimmet- und Bittermandelöl als Parfüm (*Essence de Mirban*) benutzt. Wasserstoff im *statu nascente*, oder Schwefelwasserstoffgas, wenn man es in eine mit Ammoniak gesättigte weingeistige Lösung von Nitrobenzid leitet, verwandeln es in Anilin. Hierauf gründet sich ein von Hoffmann angegebenes Verfahren, die Gegenwart von Benzin in kleinster Menge zu entdecken. Man übergiesst nämlich einen Tropfen Benzin mit rauchender Salpetersäure und erwärmt, bis die Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe angenommen hat, verdünnt mit viel Wasser, wodurch sich einige Tröpfchen Nitrobenzid abscheiden, und schüttelt das Ganze mit dem halben Volum Aether. Die dadurch erhaltene Lösung von Nitrobenzid wird abgehoben, mit einer Mischung aus gleichen Volumen Alkohol und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzt und darauf mit einigen Stücken granulirten Zinks in Berührung gebracht. Durch den hierbei freiwerdenden Wasserstoff ist in kurzer Zeit der grösseste Theil des in der Flüssigkeit aufgelösten Nitrobenzids in Anilin verwandelt. Wenn man alsdann mit Kali übersättigt, dar-

auf von Neuem mit Aether schüttelt, welcher das freigewordene Anilin aus der Flüssigkeit aufnimmt, und einen Tropfen dieser ätherischen Lösung, nachdem man den Aether durch gelindes Erwärmen auf einem Uhrglase verdunstet hat, mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk (Chlorkalk) versetzt, so erscheinen augenblicklich die purpurviolétten Wolken, welche das Anilin charakterisiren.

§ 182. In naher Beziehung zur Benzoësäure steht die Zimmtsäure, welche in mehreren natürlichen Balsamen (Tolu- und Perubalsam, flüssiger Storax) auch in altem Zimmetöl fertig gebildet sich vorfindet und aus dem Zimmtöle, welches im Wesentlichen wie ein Aldehyd sich verhält, durch Oxydation entsteht, daher auch der Name. Als Material zur Gewinnung von Zimmtsäure dient jedoch gewöhnlich der flüssige Storax. Derselbe wird mit Wasser und kohlensaurem Natron in einer kupfernen Blase destillirt, wobei mit dem Wasser ein öliger Körper (Styrol = $C^{16}H^{8}$) überdestillirt; der Rückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wässerige Lösung colirt, durch Eindampfen concentrirt und mittelst Schwefelsäure die Zimmtsäure niedergeschlagen, welche dann durch Umkrystallisiren aus heisser wässeriger oder weingeistiger Lösung gereinigt wird. — Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $HO,C^{18}H^{7}O^{3}$. Sie geht durch Behandlung mit oxydirenden Substanzen successiv in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Essigsäure und Benzoësäure unter Entwickelung von Wasserstoff verwandelt. Sie ist in Wasser noch schwieriger löslich als Benzoësäure. Zimmtsäure.

11) Bernsteinsäure.

$\bar{Su}$ oder $C^{4}H^{2}O^{3} = 50$.

(*Acidum succinicum.*)

§ 183. Die Bernsteinsäure ist im Bernstein fertig gebildet enthalten und wurde ursprünglich ausschliesslich daraus gewonnen, daher auch der Name. Sie findet sich auch im Terpentin vor und tritt häufig als Entmischungsproduct organischer Körper auf. Werden nicht flüchtige Fettstoffe oder deren fette Verseifungsproducte, ebenso auch Wachs anhaltend mit Salpetersäure behandelt, so erleiden sie eine progressive Oxydation, deren Endproduct Bernsteinsäure ist. Endlich wird sie auch erzeugt bei der Zersetzung der Aepfelsäure und ihrer Derivate (Maleïnsäure, Fumarsäure, Asparagin und Asparaginsäure) unter dem Einflusse faulenden Käses. Zum arzneilichen Gebrauche dient ausschliesslich die aus dem Bernstein durch trockene Destillation gewonnene Säure, welche im mit brenzlichem Bernsteinöle durchdrungenen Zustande als rohe Bernsteinsäure (*Acidum succinicum crudum,* ehemals *Sal Succini volatile empyreumaticum*) in den Handel kommt. Vorkommen und Erzeugung von Bernsteinsäure.

Man reinigt in pharmaceutischen Laboratorien die rohe Säure durch Auflösen in 30 Th. destillirtem Wasser, Abscheiden des aufschwimmenden Oels, Filtriren durch ausgelaugte Kohle, Ver-

Reinigung der Bernsteinsäure.

dampfen und Krystallisiren. Diese gereinigte Säure (*Acidum succinicum depuratum*) ist immer noch mit einer geringen Menge brenzlichen Oels imprägnirt, daher etwas gelblich gefärbt, riecht schwach nach Bernsteinöl und hinterlässt beim Erhitzen auf Platinblech einen geringen kohligen Rückstand; im Uebrigen ist sie aber in ihrem Verhalten von der vollkommen reinen Säure nicht verschieden. Zum arzneilichen Gebrauche ist eine grössere Reinheit nicht erforderlich, im Gegentheile ist sogar in diesem Falle ein Rückhalt an brenzlichem Oele wesentlich. Die vollständige Entfernung dieses letzteren kann übrigens am zweckmässigsten nach folgendem Verfahren erzielt werden: Eine beliebige Menge roher Säure wird in 6—8 Th. heissen Wassers gelöst, gebrannte Magnesia bis zur Neutralisation zugefügt (man wird nicht ganz den dritten Theil von der aufgewandten Säure bedürfen), die erkaltete Flüssigkeit mit etwas Kohlenpulver angerührt, durch ein vorher genässtes Filter filtrirt und das Filter dann wiederholt mit Wasser ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden in eine Schaale gegossen, darauf auf 1 Th. verbrauchter gebrannter Magnesia 12 Th. officinelle reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zugefügt und die Mischung im Sandbade so weit verdunstet, bis die rückständige Flüssigkeit nur noch ungefähr dem Vierfachen der in Arbeit genommenen rohen Bernsteinsäure entspricht, und das Ganze endlich an einem kalten Orte durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Die nach Verlauf dieser Zeit herauskrystallisirte Bernsteinsäure wird in einem Verdrängungstrichter gesammelt, mit etwas kaltem Wasser abgespült und nach Abfluss aller Flüssigkeit über vielfaches Fliesspapier ausgebreitet. Die gesammte Mutterlauge wird abermals verdunstet, krystallisiren gelassen und mit den gewonnenen Krystallen in gleicher Weise verfahren. Die gesammte Säure wird hierauf von Neuem in der vierfachen Menge kochenden Wassers gelöst und durch Erkalten krystallisiren gelassen. — Die Krystalle sind nun vollkommen geruch- und farblos. Durch Verdunsten und Erkaltenlassen der davon abgeflossenen Mutterlauge erhält man noch eine Portion reiner Krystalle, welche mit etwas kaltem Wasser abgespült und dann zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Die Gesammtausbeute von 16 Th. roher Säure wird gegen 14 Th. betragen.

Eigenschaften.

Die vollkommen reine Bernsteinsäure (*Acidum succinicum purissimum*) bildet farb- und geruchlose prismatisch-tafelförmige Krystalle oder auch dreiseitige Säulen mit sehr abgestumpften Endspitzen (zweigliederig). Zuweilen, besonders bei nicht absoluter Reinheit, kommt sie auch nadelförmig, schuppig und schmetterlingsflügelförmig krystallisirt vor. Sie schmilzt in der Hitze und verdampft ohne Rückstand. Die Krystalle enthalten 17,82 % Wasser, welches durch Basen ersetzbar ist und dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ beträgt vom Sauerstoffe der Säure. Dasselbe Ver-

hältniss findet auch in den wasserleeren Bernsteinsäure-Salzen statt, woraus hervorgeht, dass die aus wässeriger Lösung krystallisirte Säure Bernsteinsäurehydrat ist, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $HO, C^4H^2O^3$ oder HO, SuO^3 oder $HO,\bar{S}u = 59$ entspricht, wenn durch Su das hypothetische Radical der Bernseinsäure bezeichnet wird. Bei öfters wiederholter Sublimation zerfällt das Bernsteinsäurehydrat endlich vollständig in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid, welches mit Wasser erwärmt wieder zu hydratischer Bernsteinsäure wird. Das Bernsteinsäurehydrat erfordert zur Auflösung 25 Th. kaltes Wasser und 3 Th. heisses Wasser; es ist auch in Weingeist leicht löslich, sehr wenig aber in Aether, nicht in Terpentinöl (Unterschied von der Benzoësäure). Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer, und wird durch kein Reagens getrübt. Die Säure ist überhaupt sehr beständig und wird durch Chlor, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt.

§ 184. Man erkennt die medicinische Bernsteinsäure in Betreff der Aechtheit und Güte am äusseren Ansehen, dem Geruch, dem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech, gegen Weingeist und Wasser und an dem Verhalten der mit 25 Th. heissem Wasser bereiteten Lösung beim Erkalten, gegen Eisenoxydlösung, Kalkwasser und Schwefelwasserstoffwasser, endlich an dem Verhalten gegen Aetzkali: Erkennung und Prüfung.

a) Aeusseres Ansehen und Geruch: Es sind weisse oder fast weisse Krystalle oder krystallinische Aggregate von schwachem Geruche nach Bernsteinöl.

b) Wärme: Auf Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verdampft mit Hinterlassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem Erhitzen vollständig verbrennen muss — gegenfalls wäre die Säure nicht frei von feuerbeständigen Einmengungen.

c) Weingeist: Reine Bernsteinsäure muss in 3—4 Theilen höchst rectificirten Weingeistes in der Wärme vollständig löslich sein.

d) Wasser: Reine Bernsteinsäure muss in 24—30 Theilen reinem Wasser beim Erwärmen vollständig löslich sein, auch darf beim Erkalten nichts Krystallinisches sich ausscheiden.

e) Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung: Wird etwas von der wässerigen Lösung mit Aetzammoniak neutralisirt, darauf Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, welche keine überschüssige Säure enthält, zugefügt, so entsteht ein zimmetbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd. Man fügt etwas mehr Eisenoxydlösung zu, als zur vollständigen Fällung erforderlich, darauf Aetzammoniak bis zur schwachalkalischen Reaction und filtrirt — das Filtrat darf beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser kein rückständiges Eisen zu erkennen geben, gegen-

falls ist die Bernsteinsäure durch irgend eine nichtflüchtig organische Säure verunreinigt.

Prüfung der Bernsteinsäure auf Reinheit.

f) Kalkwasser: Man giesst einen Probircylinder bis zu $^2/_3$ mit gutem Kalkwasser voll und fügt dann von der wässerigen Bernsteinsäurelösung allmälig zu — es darf keine Trübung eintreten, welche bei Anwesenheit nichtflüchtiger Pflanzensäuren auf Kleesäure hinweisen würde.

g) Schwefelwasserstoff: Man vermischt etwas von der wässerigen Lösung mit gleichviel oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf keine bräunliche Färbung und nach längerer Zeit auch keine Fällung eintreten, gegenfalls ist die Säure metallhaltig und zwar höchst wahrscheinlich kupferhaltig, insofern die Schmelzung des Bernsteins häufig in einem aus Kupfer gefertigten Apparate mit durchlöchertem Boden und kupfernem Helme vorgenommen wird.

h) Aetzkali: Man übergiesst in einem Probircylinder eine kleine Menge von der Säure mit etwas schwach verdünnter Aetzkalilauge und erwärmt, indem man gleichzeitig einen genässten Streifen Curcumapapiers oberhalb der Mündung der Probirröhre hält — das Reagenspapier darf sich nicht braun färben und noch weniger ein ammoniakalischer Geruch sich entwickeln — gegenfalls sind der Säure ammoniakalische Salze beigemengt.

Bernsteinsäure-Salze.

§ 185. Die Bernsteinsäure-Salze (*Sales succinici, Succinates*) sind in Wasser löslich (das Kali-, Natron- und Ammoniumsalz, dann das Magnesia- und Manganxoydulsalz), oder nicht (so das Baryt-, Strontian-, Kalk-, Eisenoxyd- und Bleioxydsalz). Die letzteren werden durch Mineralsäuren und auch durch Essigsäure gelöst. Mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhitzt, liefern sie ein Sublimat von Bernsteinsäure; für sich allein erhitzt, werden sie zerstört unter Entwickelung entzündlicher Producte.

8. Die Gruppe der Gerbstoffe.

Vorkommen des Gerbstoffs,

§ 186. In vielen meist von perennirenden Pflanzen abstammenden Pflanzentheilen finden sich organische Substanzen vor, welche zunächst durch die wichtige Eigenschaft charakterisirt sind, von der in deren Lösung getauchten gereinigten thierischen Haut aufgenommen zu werden und diese dadurch in eine Masse zu verwandeln, welche von der ursprünglichen Haut wesentlich dadurch sich unterscheidet, dass sie beim Trocknen nicht mehr steif und brüchig wird, vielmehr weich und geschmeidig bleibt, auch im feuchten Zustande bei weitem weniger leicht in Fäulniss übergeht. Man nennt die also veränderte thierische Haut bekanntlich Leder, und die dasselbe erzeugende Operation das Gerben,

Allgemeine Eigenschaften der Gerbstoffe.

daher nun auch der Name Gerbstoff (Tannin). Anderweitige allgemeine Eigenthümlichkeiten der Gerbstoffe sind folgende: Sie sind fest, unkrystallisirbar (mit Ausnahme des Moringerbstoffes), nicht flüchtig, in Wasser, Weingeist und meist auch in Aether löslich, daher kaum vollkommen rein, d. h. frei von fremdartigen Einmengungen, darzustellen. Die wässerige Lösung schmeckt zusammenziehend, röthet Lackmus, bringt in Auflösungen der Leim- und Proteinsubstanzen, ebenso der meisten organischen Basen und Salze, welche Erden, erdige Alkalien und Schwermetalloxyde als Grundlagen enthalten, wenn dieselben neutral sind oder mindestens kein grosser Ueberschuss an Mineralsäure vorhanden ist, Niederschläge hervor, welche Verbindungen der aufgelöst gewesenen Substanzen und Metalloxyde mit Gerbstoff sind; daher auch die Anwendung gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten, um andere Flüssigkeiten (Zuckerlösungen, Weine) von albuminösen Einmengungen zu befreien, Alkaloide aus Auflösungen niederzuschlagen, gewisse Metalle in Auflösungen zu entdecken u. s. w. Besonders charakteristisch ist aber das Verhalten der Gerbstoffe gegen Eisenoxydsalze, welche dadurch mit dunkelschwarzblauer, grüner oder graugrüner Farbe gefällt werden, und worauf besonders die Anwendung gewisser gerbstoffhaltiger Körper in der Schwarzfärberei und zur Bereitung der schwarzen Dinte beruht.

In wässeriger Lösung sind die Gerbstoffe leicht zersetzbar, theils, wenn die Luft Zutritt hat, durch Absorption von Sauerstoff, welche besonders bei Gegenwart alkalischer Substanzen sehr rasch vor sich geht, theils durch Einwirkung von Fermenten, sowie durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure und Ausscheidung neuer, in kaltem Wasser meist schwer löslicher Producte, welche für bestimmte Gerbstoffarten charakteristisch sind. Der trockenen Destillation unterworfen, liefern viele Gerbstoffe eigenthümliche Brenzsäuren. Mit kräftigen oxydirenden Agentien behandelt, geben sie Ameisensäure, Kleesäure und Kohlensäure. Die Elementarbestandtheile sind ausschliesslich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die nähere rationelle Zusammensetzung ist aber noch unbekannt, und nur soviel geht aus ihrem hohen Aequivalent, ihrer geringen Sauerheit bei verhältnissmässig grossem Sauerstoffgehalt (45 % und darüber), ihrer grossen Zersetzbarkeit und der Mannigfaltigkeit der dabei auftretenden Producte hervor, dass dieselbe von ziemlich complexer Art ist. — Sie verhalten sich den Basen gegenüber wie schwache Säuren, daher die auch übliche Bezeichnung Gerbsäuren. Von den quantitativ näher untersuchten zeigen sich die meisten als dreibasisch, d. h. sie enthalten 3 Aequiv. durch fixe Basen austreibbares Wasser und scheinen auch sonst in sehr einfachen quantitativen Beziehungen zu einander zu stehen. So entspricht die

Zusammensetzung folgender Gerbstoffe den nebenstehenden empirischen Formeln:

Catechugerbstoff	$C^{18}H^{8}O^{8} = 3HO, C^{18}H^{5}O^{5}$,
Kaffeegerbstoff	$C^{18}H^{8}O^{9} = 3HO, C^{18}H^{5}O^{6}$,
Moringerbstoff	$C^{18}H^{8}O^{10} = 3HO, C^{18}H^{5}O^{7}$,
Gallusgerbstoff	$C^{18}H^{8}O^{12} = 3HO, C^{18}H^{5}O^{9}$,
Lohegerbstoff	$C^{18}H^{10}O^{13} = 3HO, C^{18}H^{7}O^{10}$.

Vorkommen der Gerbstoffe.

Die Gerbstoffe sind, wie schon Eingangs erwähnt, im Pflanzenreiche sehr verbreitet und je nach ihrer Abstammung in ihren speciellen Eigenthümlichkeiten sehr mannigfaltig. Früher theilte man sie je nach der Farbe der Niederschläge, welche sie in Eisenoxydlösung hervorbringen, in zwei grosse Gruppen, nämlich *a*) in solche, die Eisenoxydsalze blau fällen (eisenbläuender Gerbstoff), wohin der Gerbstoff in allen Theilen der Eiche, in den Rinden der Weiden, Kastanien, Buchen, Birken, Ahorne, in den Wurzeln der Rhabarber, von *Polygonum bistorta,* von *Geum*, in den Blättern der Bärentraube, in den Granatschaalen, den Galläpfeln, im Sumach u. a. gehört; und *b*) in die, welche mit Eisenoxydsalzen grüne oder braungrüne Niederschläge hervorbringen (eisengrünender Gerbstoff), wie z. B. die im Catechu, Kino, in der Ratanhawurzel, in der Rinde der Chinabäume, Erlen, Tannen, der Färbereiche, im Gelbholz, in den Kaffeebohnen u. s. w. enthaltenen Gerbstoffe. Gegenwärtig hat man diese Eintheilung verlassen, weil die Erscheinungen, auf welchen sie beruht, sehr oft durch zufällige Verhältnisse und Umstände bestimmt werden, welche zu den Gerbstoffen selbst in keiner Beziehung stehen; so färbt ein Aufguss von Galläpfeln, wozu etwas Wein- oder Essigsäure zugesetzt worden, Eisenoxydsalze ebenfalls grün; Aufgüsse von Catechu und Chinarinde färben sie blau, wenn eine sehr geringe Menge eines freien Alkalis zugegen ist. — Man pflegt die verschiedenen Gerbstoffe nach der Pflanze, wovon sie abstammen, zu benennen.

Pharmaceutisch wichtig sind vorzugsweise die nachstehenden:

Galläpfel- oder Gallusgerbstoff.

Die Gerbsäure im engern Sinne.

§ 187. Der **Galläpfelgerbstoff** oder die **Galläpfelgerbsäure**, gewöhnlich kurzweg **Gerbsäure**, *Acidum tannicum*, genannt, ist in reichlichster Menge in den sogenannten Galläpfeln enthalten und kann auch daraus am reinsten abgeschieden werden, daher der Name. Die wahren Galläpfel (*Gallae turcicae*) sind krankhafte Auswüchse auf den Blattstielen und jüngeren Zweigen von *Quercus infectoria* u. a., welche nach dem vorgängigen Stich der Gallwespe (*Cynips Quercus folii*), wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt, entstehen. Der Auswuchs umschliesst die Eier als eine schwammige, aufgedunsene Masse, erhärtet später und wird von den auskriechenden Insecten

durchbohrt. Die Auswüchse, welche vor dem Auskriechen des Insects gesammelt werden, daher nicht durchbohrt sind, enthalten am meisten Gerbstoff (bis 65 %). Die sogenannten chinesischen Galläpfel (*Gallae sinenses*), welche weit grösser sind, überhaupt in der Form mit den ächten Galläpfeln keine Aehnlichkeit haben, sollen von dem Stich einer Art Blattlaus (*Aphis*) auf einem Sumach (*Rhus semialata*) entstehen und enthalten über 70 % Gallusgerbstoff. Derselbe Gerbstoff findet sich auch im Sumach (Schmack), die getrockneten und dann gemahlenen Blätter, jüngeren Zweige und Blüthenstiele von *Rhus coriaria*, und in geringer Menge auch im grünen Thee.

Darstellung

Behufs Reindarstellung der Gallus-Gerbesäure wird nicht allzufeines Pulver von türkischen oder auch von chinesischen Galläpfeln, mit Sand oder grobem Glaspulver gemengt, in einem Verdrängungsapparat mit einer Mischung aus 2 Th. Aether und 1 Th. Weingeist von 90 % ausgezogen und die abgeflossene dicke Flüssigkeit in einer flachen Schaale im Dampfbade zuletzt unter Umrühren zur Trockne verdunstet.

und Eigenschaften der Gerbsäure im engern Sinne.

Der also gewonnene Gerbstoff, bei + 100° getrocknet, stellt sich dar als eine amorphe, fast farblose, leichte Masse, schmeckt im höchsten Grade zusammenziehend, ist leicht löslich in Wasser, Aether und Weingeist. Die gesättigte ätherische Lösung ist syrupsdick und lässt sich nicht mit überschüssigem Aether mischen, so dass immer zwei getrennte Schichten bleiben; durch Zusatz von etwas Weingeist zu dem Aether löst sie sich jedoch darin in jedem Verhältnisse. Die wässerige Lösung röthet Lackmus. Die Salze der Alkalien schlagen die Gerbsäure daraus nieder. Wird die weingeistige Lösung tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von Kali in Weingeist versetzt, so entsteht ein Niederschlag von gallusgerbsaurem Kali, welcher nach dem Trocknen weiss und krystallinisch erscheint, in Wasser gelöst, sich aber bald bräunt und zersetzt. Setzt man eine wässerige Lösung des Gerbstoffs zu einer in Ueberschuss vorhandenen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht keine blaue Färbung, indem das Oxyd zu Oxydul reducirt wird; verfährt man aber umgekehrt, so erhält man einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxydoxydul. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung unter Entwickelung von Kohlensäure farblos. Eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd erzeugt mit Gerbsäurelösung einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $3PbO, C^{18}H^{5}O^{9}$ entspricht. Mit Brechweinsteinlösung zusammengebracht, entsteht ein weisser gelatinöser Niederschlag. Ein Stück gereinigte thierische Haut in eine Auflösung von Gallusgerbsäure gelegt, entzieht der Auflösung alle Säure, so dass sie beim Zusatz von Eisenoxydsalz vollkommen klar und farblos bleibt. Man benutzt dieses Verhalten zur Prüfung der Gerbsäure auf ihre Reinheit.

Gallussäure. § 188. Lässt man eine wässerige Lösung von Gallusgerbstoff mit der Luft in Berührung, so wird Sauerstoff aufgenommen, Kohlensäure und eine neue wenig lösliche krystallisirbare Säure erzeugt, welche zwar wie die Gerbsäure Eisenoxydsalze blauschwarz fällt, aber die Leimlösung ungetrübt lässt. Diese Säure, deren Bildung für den wahren Galläpfelgerbstoff charakteristisch ist, ist Gallussäure = $2HO, C^{14}H^4O^8$. Sie entsteht ebenfalls, gleichzeitig mit Essigsäure, wenn Galläpfelgerbstoff bei abgehaltener Luft einige Zeit mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder auch mit concentrirten alkalischen Lösungen gekocht wird. Endlich geht die Umwandlung des Galläpfelgerbstoffes in Gallussäure (und Ellagsäure) auch durch Gährung (Gallussäuregährung) vor sich, wenn ein wässeriger Galläpfelauszug oder mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Galläpfelpulver bei 20—25° längere Zeit sich selbst überlassen wird (ältestes, von Scheele angegebenes Verfahren, die Gallussäure zu gewinnen). — Die Gallussäure krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, schmeckt herb säuerlich, ist in kaltem Wasser und Aether wenig, in heissem Wasser und Weingeist sehr löslich. Sie ist eine schwache Säure, verbindet sich mit den meisten Basen in bestimmten Verhältnissen zu gallussauren Salzen, doch unterliegt die Säure in denselben sehr leicht der Zersetzung. Besonders sind die Salze mit alkalischer Basis, wenn sie mit Wasser und Luft in Berührung sich befinden, in dieser Beziehung ausgezeichnet. Es wird Sauerstoff absorbirt, die Anfangs farblose Flüssigkeit wird farbig, zuletzt ganz braun, unter Bildung von Tannomelansäure.

Pyrogallussäure. § 189. Galläpfelgerbsäure und Gallussäure in einer passenden Sublimirvorrichtung bis über 200° erhitzt, werden zersetzt und dabei neben anderen Producten eine in farblosen, glänzenden Blättchen sublimirende Brenzsäure, nämlich Brenzgallussäure, *Acidum pyrogallicum*, = $C^{12}H^6O^6$, erzeugt. Diese ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich, schmilzt bei 115° und sublimirt bei 210° grösstentheils unzersetzt. Die wässerige Lösung reagirt nicht sauer, schmeckt bitter, färbt sich an der Luft bald dunkel durch Zersetzung der darin enthaltenen Säure, daher auch beim Verdunsten wenig oder keine Krystalle von unveränderter Säure wiedergewonnen werden. Noch viel rascher geht aber die Sauerstoffabsorption und die hierdurch bedingte Zersetzung bei Gegenwart von Alkali vor sich, daher die Anwendung einer solchen Mischung als eudiometrisches Mittel. Die Brenzgallussäure wird auch zum Schwarzfärben der Haare und, ebenso wie die Gallussäure, in der Photographie benutzt. — Beim Erhitzen des Galläpfelgerbstoffes und der Gallussäure entsteht gleichzeitig mit Brenzgallussäure auch Melangallussäure, welche in dem Rückstande verbleibt. — Die Brenzgallussäure ist auch im Holzessig vorhanden.

Eichengerbstoff.

§ 190. In der Eichenrinde, in der Kunstsprache **Lohe** genannt, welche wesentlich zur Lederfabrikation verwendet wird, ist ein Gerbstoff (**Eichengerbstoff**) enthalten, welcher zwar viel Uebereinstimmendes mit dem Galläpfelgerbstoff zeigt, früher auch als damit identisch betrachtet wurde, sich aber davon zunächst darin unterscheidet, dass er unter den oben angegebenen Verhältnissen weder Gallussäure noch Brenzgallussäure liefert. Weiteres über seine näheren chemischen Eigenthümlichkeiten ist indess zur Zeit noch nicht bekannt. — Aehnlich verhält es sich mit den Gerbstoffarten, welche in manchen anderen Rinden und Pflanzentheilen sich vorfinden, die behufs der Gerberei als Surrogate der Eichenrinde vorgeschlagen oder auch bereits in Anwendung gekommen sind, so besonders die Rinde mehrerer Pinusarten (*Pinus Larix, canadensis, sylvestris, maritima, Picea*), deren Gerbstoff die Eisenoxydsalze Anfangs blauschwarz, dann dunkelgrün niederschlägt, die Brechweinsteinlösung aber nicht fällt, u. a. Eichengerbstoff.

Catechugerbstoff.

§ 191. **Catechu**, fälschlich auch **japanische Erde**, *Terra japanica*, nennt man ein in Ostindien durch Auskochen der Früchte, Zweige und anderer Theile verschiedener gerbstoffreicher Gewächse (*Acacia s. Mimosa Catechu*, *Nauclea Gambir* u. a.) bereitetes und an der Luft erhärtetes Extract, wovon man besonders zwei Sorten, Bombay-Catechu und Gambir-Catechu, unterscheidet. Das Bombay-Catechu kommt in ungleich grossen und unregelmässigen, meistens quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stücken im Handel vor, die mit den Blättern einer Palmart durchzogen sind. Auf dem Bruche erscheint es gleichmässig fettglänzend von leberbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Aussen sind die Stücke matt, dabei leicht zerreiblich und von schwachem Geruch, der Geschmack ist zusammenziehend, bitterlich und hintennach süsslich. Das Gambir-Catechu kommt in kleinen würfeligen, $\frac{1}{2}$—1 $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Stücken vor, welche trocken, ziemlich fest, doch leicht zerreiblich und so leicht sind, dass sie anfangs auf Wasser schwimmen. Aussen ist es braun, im Innern aber gleichförmig gelb bis zimmtbraun. — Vom kalten Wasser wird das Catechu nur zum geringsten Theile, vom kochenden aber und vom Weingeist fast vollständig mit braunrother Farbe aufgenommen. Die Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Eisenoxydsalze schwarzgrün gefällt. Catechugerbstoff.

Beide Arten von Catechu bestehen im Wesentlichen aus zwei Stoffen, nämlich aus einer krystallisirbaren Säure, **Catechusäure**, welche den Leim nicht fällt, und einem nicht krystallisirbaren Gerbstoffe. Der letztere wird von kaltem Wasser leicht, die erstere wenig gelöst, in Aether sind beide löslich. Beide stehen

Catechusäure geht in Catechugerbstoff über.

zu einander nicht in gleicher Beziehung wie Gallussäure und Gallusgerbestoff, vielmehr in umgekehrter, wie die neueste Untersuchung von Neubauer ergeben. Eine wässerige Lösung der Catechusäure, welche, wie schon erwähnt, den Leim nicht fällt, erlangt nämlich diese Eigenschaft, wenn sie längere Zeit mit der Luft in Berührung gelassen oder erwärmt wird, wobei sie sich gleichzeitig braun färbt. Es ist also der Catechugerbstoff ein Umwandelungsproduct der Catechusäure. Der Catechugerbstoff geht dann durch Sauerstoffabsorption, welche besonders durch die Gegenwart von Alkalien sehr begünstigt wird, in Rubin- und Japonsäure über, welche sich zum Catechugerbstoff wie das Chinaroth zum Chinagerbstoff verhalten. — Der trockenen Destillation unterworfen liefert der Catechugerbstoff und eben so die Catechusäure die Brenzcatechusäure, welche in breiten glänzenden Blättchen sublimirt.

Kinogerbstoff.

Kino.

§ 192. Kino, fälschlich auch Kinogummi, wird eine officinelle Drogue genannt, welche in ähnlicher Weise wie das Catechu gewonnen wird. Es ist nämlich der eingetrocknete Auszug verschiedener Theile mehrerer zur Familie der Papilionaceen gehörender Gewächse, nämlich von *Coccoloba uvifera* (westindisches Kino), von *Pterocarpus erinaceus* (africanisches Kino), *Pterocarpus Marsupium* (ostindisches oder malabarisches Kino), von *Eucalyptus resinifera* (neuholländisches Kino). Im europäischen Handel kommt gegenwärtig vorzugsweise das ostindische Kino vor. Es bildet kleine, eckige, scharfkantige, glänzende, schwarzrothbraune, in dünnen Splittern rubinroth durchscheinende, spröde, ein schön braunrothes Pulver gebende, geruchlose Stücke, welche rein zusammenziehend und zuletzt süsslich schmecken, den Speichel violett färben, sich in kaltem Wasser etwa zur Hälfte, in kochendem und in Weingeist fast vollständig lösen. Die wässerige Lösung röthet Lackmus, wird durch Eisenoxydsalze schwarzgrün gefällt. Der darin enthaltene Gerbstoff soll aber, nach Hennig, mit dem Galläpfelgerbstoff identisch sein, lässt sich aber sehr schwierig frei von dem Nebenbestandtheil darstellen.

Kaffeegerbstoff.

Kaffeegerbstoff.

§ 193. Dieser durch sein eigenthümliches Verhalten an der Luft ausgezeichnete Gerbstoff findet sich ausser in den Kaffeebohnen (daher der Name), auch im Paraguaythee und in der Caincawurzel. Behufs der Gewinnung werden die zerstossenen ungerösteten Kaffeebohnen mit Weingeist ausgekocht, der filtrirte weingeistige Auszug wird mit dem doppelten Volum Wasser vermischt und mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird dann durch Schwefelwasserstoff

zersetzt und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit möglichst bei Ausschluss der Luft verdunstet. Er stellt eine gummiartige Masse dar, schmeckt säuerlich zusammenziehend, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blutrother Farbe aufgenommen. Die wässerige Lösung giebt mit Bleisalzen einen gelben, mit Eisensalzen einen grünen Niederschlag; sie wird an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff grün (daher auch der Name Chlorogensäure), und zwar besonders schnell, wenn vorher ein Alkali zugesetzt worden. Es entsteht Viridinsäure (Kaffeesäure). Um diese isolirt zu erhalten, wird die wässerige Lösung des Kaffeegerbstoffes mit Ammoniak versetzt; sobald die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit dunkelblaugrün geworden, setzt man aufgelöstes essigsaures Bleioxyd hinzu, wodurch ein blauer Niederschlag von viridinsaurem Bleioxyd entsteht, welchen man durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen eine amorphe braune Masse, welche von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe gelöst wird. — Die Kaffeegerbsäure findet sich in den Kaffeebohnen als Doppelsalz in Verbindung mit Kali und Kaffein (chlorogensaures Kaffein-Kali) vor. Kaffeegerbstoff und Kaffeesäure.

14. Stickstoff.

N = 14.

§ 194. Der Stickstoff, welcher die materielle Grundlage des einen Hauptgemengtheiles der atmosphärischen Luft, des Stickstoffgases oder Stickgases, bildet, wurde 1772 von Rutherford, 1774 und 1775 von Scheele und Lavoisier als ein Körper eigener Art anerkannt und mit verschiedenen Namen (phlogistisirte Luft, verdorbene Luft) belegt. Bei der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur gab Lavoisier demselben den Namen Azot (aus dem Griechischen entlehnt von *α privativum* und ζωή, Leben), welches Hermbstädt, der deutsche Uebersetzer von Lavoisier's Fundamentalwerke, durch Stickstoff wiedergab, weil das atmosphärische Stickstoffgas an der das Athmen unterhaltenden Function der atmosphärischen Luft nicht allein keinen Antheil nimmt, sondern für sich allein sogar das Leben erstickt. Der Name ist aber nicht gut gewählt, denn er drückt etwas aus, was nicht gerade diese Luft allein, sondern auch jede andere, die nicht Sauerstoff ist, auszeichnet. Nur die Sauerstoffluft ist dauernd zur Unterhaltung des Athmens tauglich. Man nennt daher auch im gewöhnlichem Leben jede zum Athmen untaugliche Luft Stickluft, gleichviel ob sie Stickstoff oder ein anderes Substrat enthält. Besser ist der Name Nitrogen, d. h. salpetererzeugender Stoff; denn es ist in der That eine Entdeckung des Stickstoffs.

Eigenschaften des Stickstoffgases.

ausschliessliche Eigenthümlichkeit des Stickstoffes, in chemischer Verbindung mit Sauerstoff die Säure, welche im Salpeter enthalten ist, die Salpetersäure, zu liefern. Von diesem Namen ist auch das chemische Zeichen des Stickstoffs (N) hergenommen. In freiem Zustande ist der Stickstoff immer luftförmig und führt den Namen Stickstoffgas oder kürzer Stickgas. Das Stickgas ist farb-, geruch- und geschmacklos, weder brennbar noch das Feuer unterhaltend, nicht verflüssigbar, weder durch saure noch durch alkalische Flüssigkeiten absorbirbar. Es bleibt zurück, wenn durch irgend ein Mittel der Luft der Sauerstoff entzogen wird. Es macht 79 Volumprocente von derselben aus.

Wirksamkeit des atmosphärischen Stickgases.

Obgleich das atmosphärische Stickgas an wenigen der in der atmosphärischen Luft vorsichgehenden chemischen Processe einen directen Antheil nimmt, so ist doch nichtsdestoweniger sein Dasein in vielen Beziehungen von höchster Wichtigkeit und zur Erhaltung des gegenwärtigen Zustandes der Dinge auf der Erde unerlässlich. Bestände die atmosphärische Luft nur aus Sauerstoffgas allein, so wäre an eine Regulirung des Feuers nicht zu denken und eine einmal ausgebrochene Feuersbrunst unauslöschbar. Nicht minder wäre das Leben in einer solchen Luft für die Dauer nicht möglich. Der Lebensact würde in einem solchen Maasse sich steigern, dass die Werkstätte des Lebens, der thierische Körper, sehr bald der Vernichtung anheimfallen müsste. Das Stickgas dient gleichsam als Dämpfer und könnte in dieser Beziehung durch kein anderes Gas ersetzt werden. Ausserdem ist auch das Stickgas wirksam durch sein Gewicht, folglich durch den wesentlichen Antheil, den es am atmosphärischen Drucke nimmt, welcher, wie bekannt, so wichtig ist.

Anderweitiges Vorkommen des Stickstoffes.

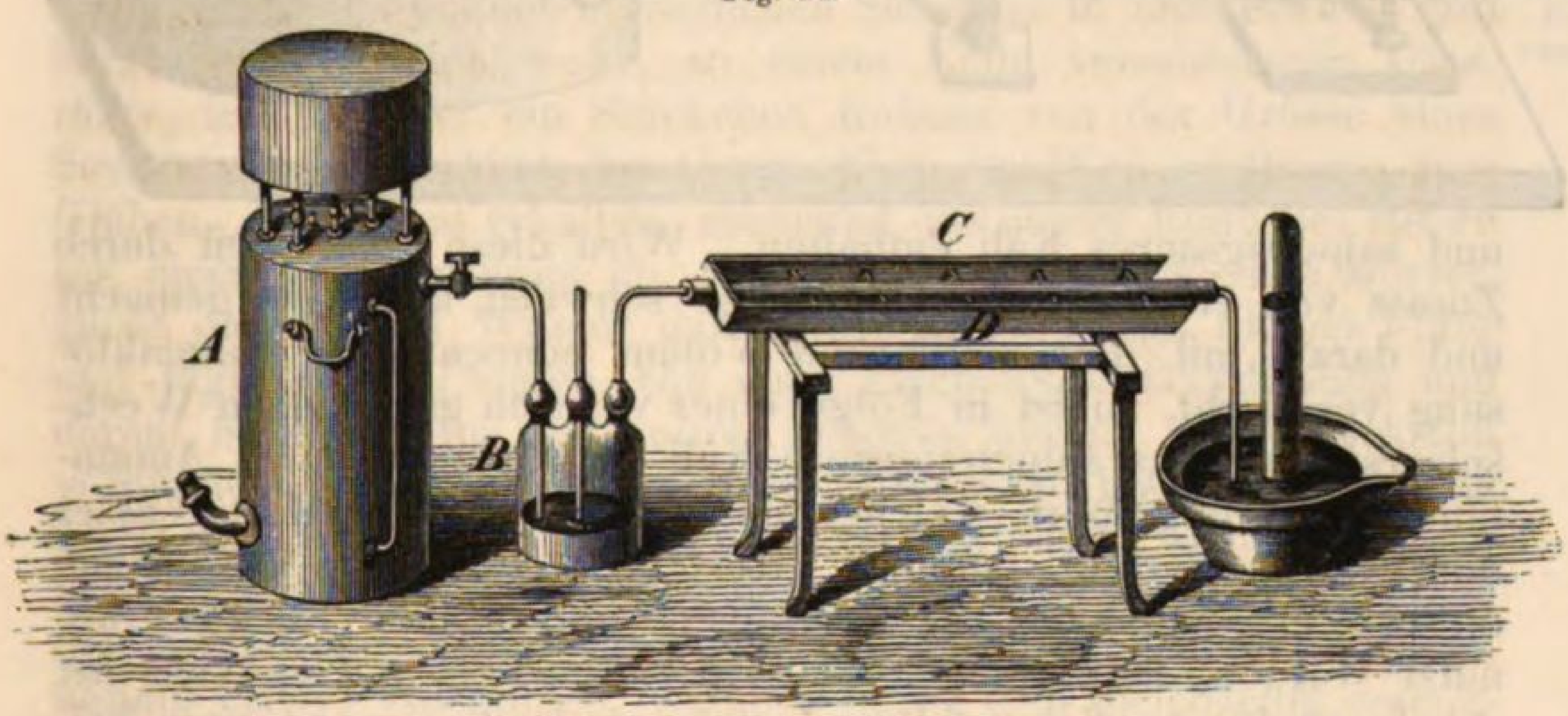
Der Stickstoff ist übrigens nicht bloss in der atmosphärischen Luft, sondern auch noch im Zustande chemischer Verbindung in vielen anderen Körpern vorhanden, so mit Sauerstoff verbunden als Salpetersäure in den natürlichen Salpetersäuresalzen, mit Wasserstoff als kohlensaures Ammoniumoxyd in den vulkanischen Ausdünstungen, endlich macht derselbe einen nie fehlenden Körperbestandtheil aller organisirten Wesen aus, daher auch die bei einigen Schriftstellern gebräuchliche Benennung Z o o g e n, Lebenerzeuger. Manche Theile des thierischen Körpers sind besonders reich an Stickstoff, so das Fleisch und das Blut, welche im trockenen Zustande gegen 15 % davon enthalten, eben so das Horn, die Wolle, die Seide. Die Thiere entnehmen aber den zur Bildung und Unterhaltung ihrer stickstoffhaltigen Organe erforderlichen Stickstoff nicht aus der Luft, denn der atmosphärische Stickstoff ist durch den thierischen Körper nicht assimilirbar, sondern aus ihren Nahrungsmitteln, welche wieder von Thieren und in letzter Instanz von Pflanzen abstammen. In der That sind aber auch die Thier- und Pflanzentheile, welche vorzugsweise als Nahrungsmittel dienen, sehr stickstoffhaltig. Der Stick-

gehalt des Pflanzenkörpers stammt aber ebenfalls nicht von dem atmosphärischen Stickgas ab, sondern von einer eigenthümlichen, sehr stickstoffreichen, chemischen Zusammensetzung, welche im Boden, im Wasser, in der Luft sehr verbreitet ist und Ammonium genannt wird.

Gewinnung reinen Stickgases.

Reines Stickgas bleibt zurück, wenn man atmosphärische Luft mit irgend einem Sauerstoff absorbirenden Körper unter den dazu geeigneten Verhältnissen in Wechselwirkung bringt, so wenn man atmosphärische Luft mit einem Gemenge aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalkmilch, mit Schwefelleberlösung, mit angefeuchtetem, fein zertheiltem Blei, mit Kalilauge und Pyrogallussäure schüttelt oder über rothglühendes metallisches Kupfer langsam strömen lässt (Fig. 84). Das Gasreservoir *A* enthält atmosphä-

Fig. 84.



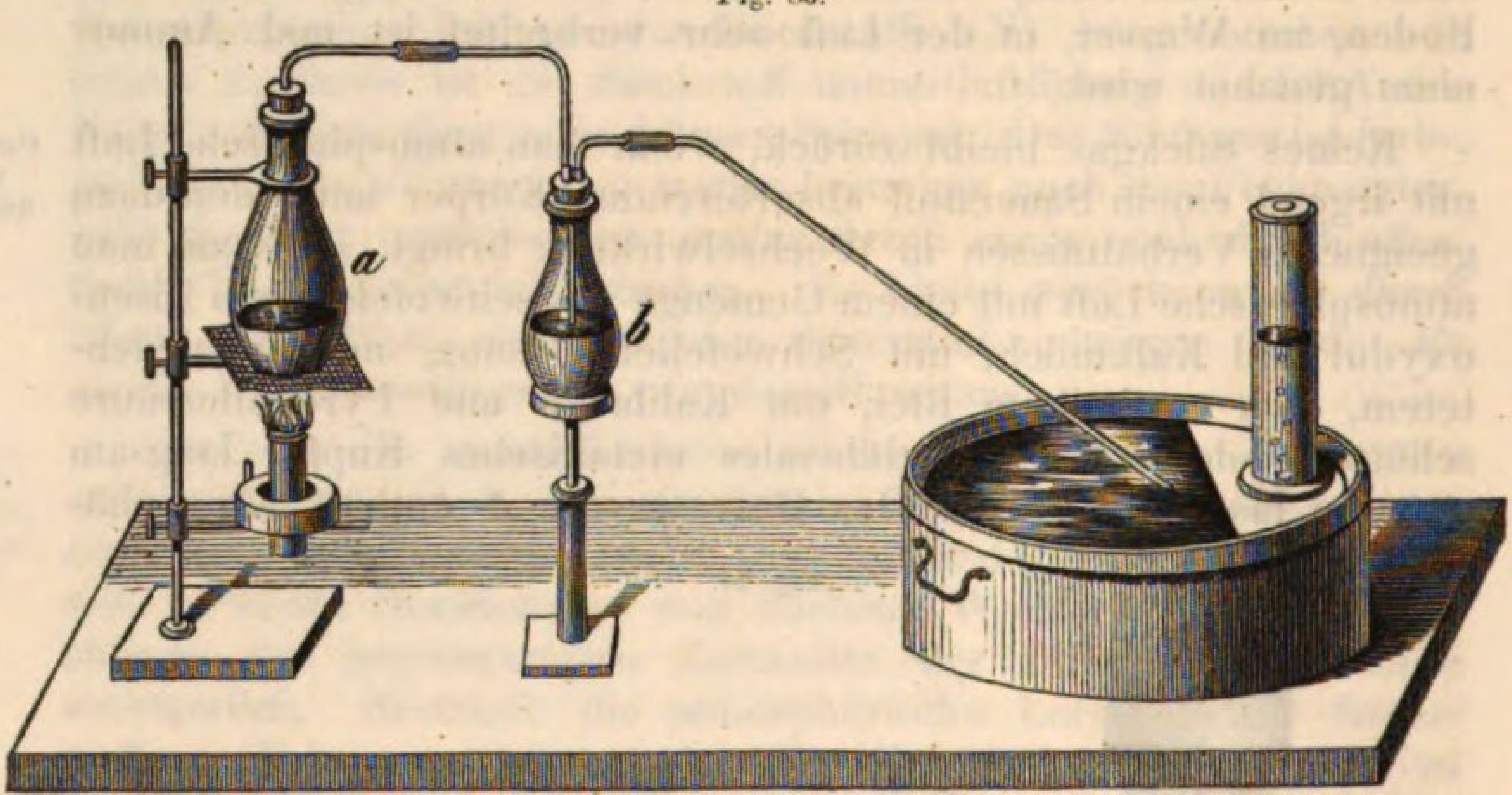
rische Luft, welche durch Wasser herausgetrieben wird, die Mittelflasche *B* enthält englische Schwefelsäure, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten, das Rohr *C* endlich ist mit Kupferdrehspähnen gefüllt und wird in dem Verbrennungsofen *D* bis zum Glühen erhitzt. Man kann auch reines Stickgas erhalten durch Zersetzung stickstoffhaltiger chemischer Verbindungen, so durch glühendes Erhitzen von salpetersaurem Kali mit einem Uebermaasse von Eisenfeile und durch Einleiten von Chlorgas in wässerigen Salmiakgeist ($3\,Cl + 4\,NH^3 = 3\,NH^4Cl + N$), wobei man jedoch ganz besonders darauf zu sehen hat, dass stets Ammoniak in Ueberschuss vorhanden sei, gegenfalls gleichzeitig eine höchst gefährliche Verbindung von Chlor mit Stickstoff sich erzeugt. Man kann hierzu des in Fig. 85 dargestellten Apparates sich bedienen. In der Flasche *a* ist Salzsäure und chromsaures Kali, in *b* Salmiakgeist enthalten. Ist letzterer concentrirt, so verursacht jede einströmende Blase von Chlorgas eine mit Feuererscheinung begleitete Explosion, welche jedoch gefahrlos ist.

Leitet man das Gas, welches sich bei behutsamem Erwärmen von 1 Stärke mit 10 Salpetersäure von 1,36 entwickelt, in Kali-

Gewinnung reinen Stickgases.

lauge von 1,38 spec. Gew., bis die Lauge eine schwache saure Reaction angenommen hat, so ist in dieser nun salpetersaures

Fig. 85.

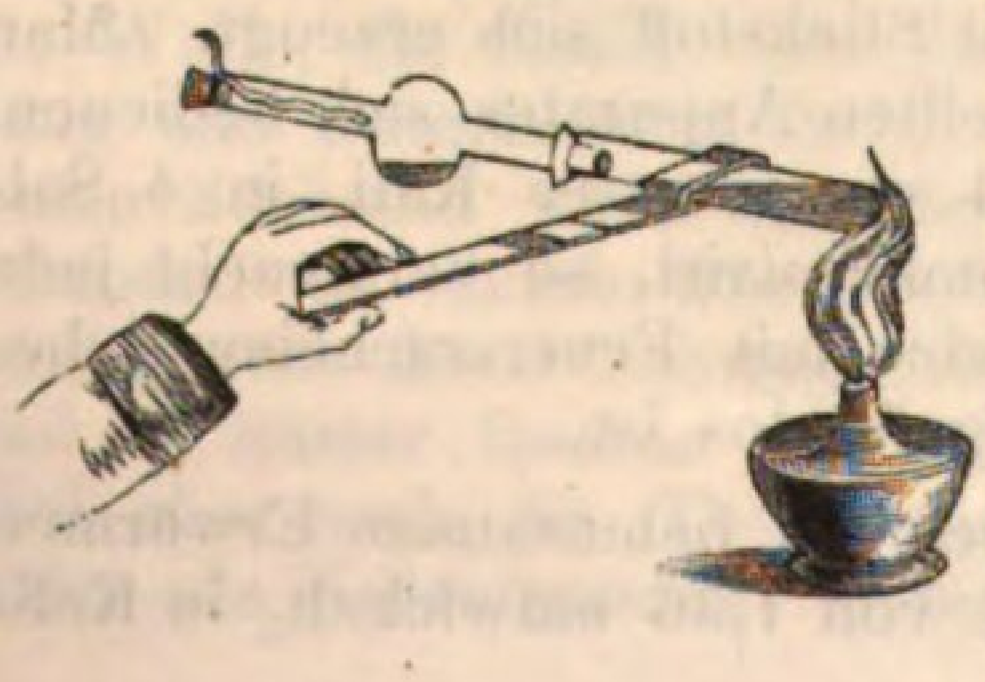


und salpetrigsaures Kali enthalten. Wird diese Flüssigkeit durch Zusatz von etwas frischer Kalilauge schwach alkalisch gemacht und darauf mit dem dreifachen Volum concentrirter Salmiaklösung vermischt, so ist in Folge einer vor sich gegangenen Wechselzersetzung das salpeterigsaure Kali in salpeterigsaures Ammoniumoxyd übergeführt, welches bei gelindem Erwärmen in Wasser und Stickgas zerfällt, nämlich: $NH^4ONO^3 = 4HO + 2N$. Auch dieses Verhalten kann zur Gewinnung von reinem Stickgas benutzt werden, indem man das sich entwickelnde Gas zunächst durch verdünnte Schwefelsäure strömen lässt, um es vom beigemengten Ammoniakgas zu befreien.

Erkennung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak.

§ 195. Man erkennt den Stickstoff in Gasform als solchen an seinen eben beschriebenen negativen Eigenschaften; in organischen Verbindungen, indem man diese solchen Einwirkungen aussetzt, wobei deren Stickstoff in leicht zu erkennendes Ammoniak oder in nicht minder leicht erkennbares Cyan übergeführt werden muss, falls derselbe nämlich in dem fraglichen Körper gegenwärtig ist. — Behufs der Ueberführung in Ammoniak wird eine kleine Probe, etwa 5 Grane, von der Substanz mit der 15- bis 20fachen Menge Natronkalk, einem innigen Gemenge aus Natronhydrat mit gebranntem Kalk (vgl. § 285), gemischt, in eine Probirröhre (Fig. 86) geschüttet, in diese eine zweite, an beiden Enden offene, in der Mitte kugelförmig erweiterte Röhre gesteckt, in deren oberem Theile ein Streifen feuchten Curcumapapieres mittelst eines lose ein-

Fig. 86.



gesetzten Korkpfropfens befestigt ist, und darauf das Gemisch allmälig von oben nach unten über der Weingeistlampe stark erhitzt. Durch das Wasser des alkalischen Hydrats wird die organische Substanz oxydirt, es entsteht Kohlensäure, welche mit den Alkalien sich verbindet, und Ammoniumoxyd, welches nach oben entweicht, eine Bräunung des Papieres veranlasst und auch durch den Geruch wahrgenommen werden kann. In der Kugel sammelt sich etwas ammoniumoxydhaltiges Wasser. Giesst man dieses auf einen Glasstab und hält dann letzteren über ein Uhrglas, worin einige Tropfen flüssiger Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, so bildet sich um den Stab herum ein weisser Nebel von staubigem Chlorammonium.

Erkennung der Stickstoffe durch Ueberführung in Cyan.

Die Ueberführung in Cyan geschieht folgendermaassen: Man schüttet eine kleine Probe, etwa eine Messerspitze voll, von der sehr gut ausgetrockneten fraglichen Substanz in eine etwa 4 Zoll lange und 2 Linien weite, an einem Ende verschlossene Glasröhre, legt darüber ein Stückchen Kalium von der Grösse eines Senfkornes und erhitzt das Ganze über der Weingeistlampe zum Glühen. Man lässt erkalten, schneidet das untere Ende der Röhre mit einer kantigen Feile ab, zerstösst es in einem kleinen Mörser, giesst dann etwas Wasser darauf, filtrirt durch ein kleines Filter und fügt einige Tropfen von einer Eisenoxydul-Oxydlösung und darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu. War Stickstoff vorhanden, so erscheint die saure Flüssigkeit blau und allmälig bildet sich ein blauer Absatz von Berlinerblau (Eisencyanür-Cyanid). Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: Beim Glühen der kohlen- und stickstoffhaltigen Substanz mit Kalium ist Cyankalium (KCy) entstanden, welches nebst dem gleichzeitig erzeugten Kaliumoxyd (KO) gelöst wird. Indem man nun zu der Flüssigkeit Eisenoxydul-Oxydlösung zusetzt, wird aus der letzteren durch das Kaliumoxyd Eisenoxydul und Eisenoxyd gefällt. Zwischen ersterem und dem Cyankalium findet ein partieller Wechseltausch statt; $\frac{1}{3}$ von ersterem verwandelt sich in Sauerstoffkalium, während dem entsprechend Eisencyanür erzeugt wird, welches mit den unzersetzt gebliebenen $\frac{2}{3}$ des Cyankaliums zu einem Doppelcyanmetall, Kaliumeisencyanür $= 2\,KCy + FeCy$, sich vereinigt. Wird nun zu dem Gemenge eine Säure zugesetzt, so löst sich das gefällte Eisenoxyd auf, es entsteht ein Eisenoxydsalz, und alsbald findet zwischen diesem und dem Kaliumeisencyanür abermals eine Reaction statt, als deren Erfolg sich das Berlinerblau kundgiebt.

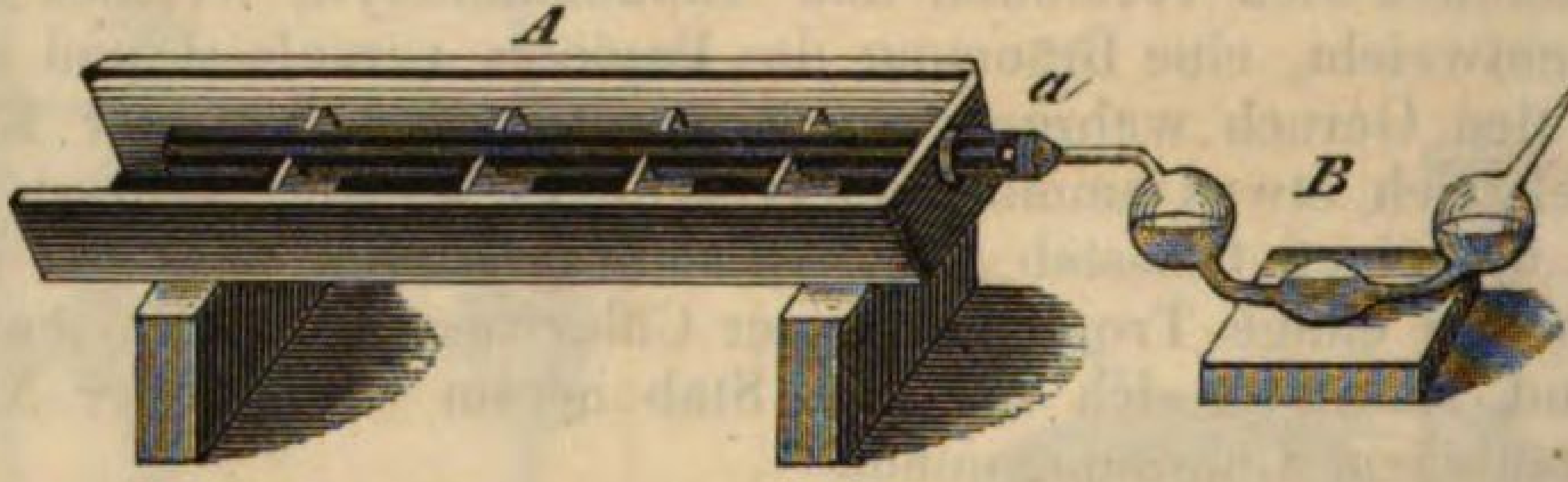
Quantitative Bestimmung des Stickstoffs.

§ 196. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Körper geschieht ebenfalls am zweckmässigsten nach vorgängiger Ueberführung desselben in Ammoniak. Man vermischt zu diesem Zwecke in einem erwärmten Mischungsmörser eine gewogene Menge (0,3—0,5 Grmm., je nach dem grösseren oder geringeren Reichthum an Stickstoff) von der wohl ausge-

trockneten Substanz mit einem grossen Uebermaass von Natronkalk, so dass das Gemenge das Verbrennungsrohr etwas über die Hälfte anfüllt, schüttet es in das Verbrennungsrohr (Fig. 87),

Quantitative Bestimmung des Stickstoffes.

Fig. 87.

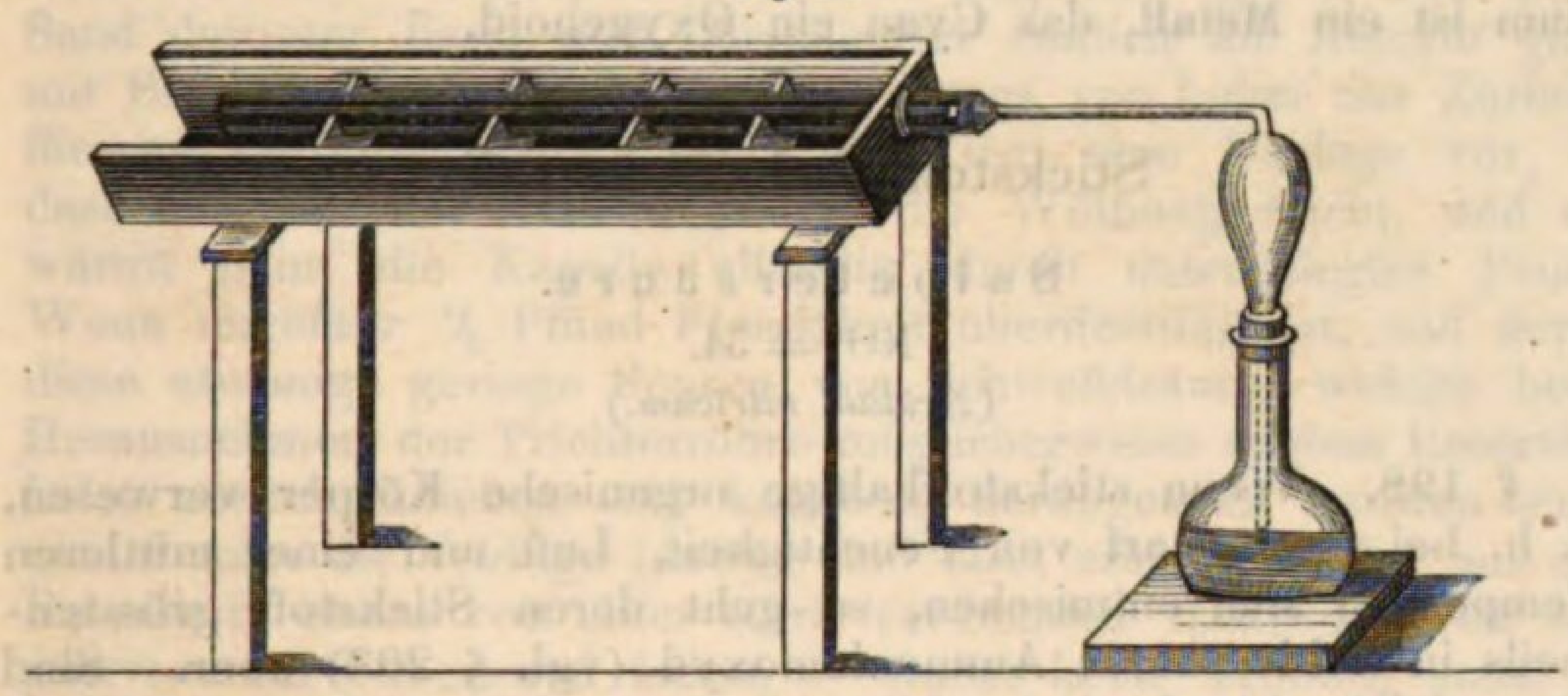


reinigt den Mörser von dem, was von dem Gemisch hängengeblieben, dadurch, dass man ihn mit etwa 1 Drittel so viel Natronkalk, als man zur Mischung verbraucht, abreibt, diesen und dann noch etwa eben so viel nachfüllt und davor endlich einen frisch ausgeglühten Asbestpfropfen einschiebt, um zu verhindern, dass von dem leichteren Natronkalke Theile durch den Gasstrom fortgeführt werden. Man klopft die Röhre etwas auf, legt dieselbe dann in den Verbrennungsofen, so dass das vordere leere Ende *a* etwas herausragt, und verbindet dieses luftdicht mit einem Kugelapparat *B*, worin verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthalten ist. Man umgiebt zuerst den vorderen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen und rückt, wenn dieser glüht, den Schirm allmälig nach hinten, so dass die Mischung aus der organischen Substanz und Natronkalk erhitzt wird, bis zuletzt die ganze Röhre rothglüht. Die Verbrennung des Kohlenstoffs findet hierbei, wie schon erwähnt, auf Kosten des Sauerstoffs des Hydratwassers statt, die Kohlensäure tritt an das Alkali, während Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas und Ammoniakgas durch die Chlorwasserstoffsäure ausströmen. Das Ammoniakgas wird vollständig zurückgehalten, indem es mit Chlorwasserstoff zu Chlorammonium sich umsetzt ($NH^3 + HCl = NH^4, Cl$), welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. — Nach Vollendung des Versuches wird das Chlorammonium in zweckmässiger Art in Ammonium-Platinchlorid ($AmCl + PtCl^2 = 18 + 35,5 + 100 + 71 = 224,5$) verwandelt und aus dem Gewichte dieses letzteren durch Division mit 16 die Quantität des Stickstoffs berechnet $\left(\frac{224,5}{14} = 16\text{, folglich } \frac{x\,(AmCl, PtCl^2)}{16} = xN\right)$. Man kann auch das gesammelte Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) in einem tarirten kleinen Porcellantiegel glühen und dann das Gewicht des zurückgebliebenen Platins bestimmen. 100 Platin entsprechen, wie aus dem Obigen hervorgeht, 14 Stickstoff. $\frac{100}{14} = 7,143$, folglich $\frac{x\,Pt}{7,143} = xN$. — Auf kürzerem Wege gelangt man zu demselben Ziele,

d. h. zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes, wenn man das erzeugte Ammoniak mit Anwendung des in Fig. 88 dargestellten Apparats in ein bestimmtes Volum einer verdünnten

Quantitative Bestimmung des Stickstoffes.

Fig. 88.



Schwefelsäure leitet, deren neutralisirende Wirksamkeit für eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit von bekanntem Gehalt durch einen vorgängigen Versuch festgestellt worden ist. Nachdem die Verbrennung beendigt, wird die neutralisirende Wirksamkeit der Säure von Neuem ermittelt und so die Ammoniakmenge erkannt, welche bei der Verbrennung erzeugt wurde. Diese durch 1,2143 getheilt (denn $\frac{17}{14} = 1{,}2143$) giebt als Quotienten die entsprechende Menge Stickstoff.

§ 197. Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Stickstoff zu den Metalloiden. Sein chemisches Aequivalent ist = 14, das Aequivalent des Wasserstoffs als Einheit genommen. Wird letzteres durch H ausgedrückt, so ist das Aequivalent des Stickstoffs = N. Bei den chemischen Schriftstellern jedoch, welche mit H ein Volum, folglich ½ Aeq. Wasserstoff bezeichnen, dessen Aeq. also durch H̶ oder vH^2 ausdrücken, bedeutet N demgemäss auch 1 Volum oder ½ Aeq. Stickstoff und hat somit nur den Werth von 7. Das Aeq. des Stickstoffs wird in solchem Falle durch N̶ oder vN^2 ausgedrückt. Die chemische Vereinigung des Stickstoffs mit anderen Elementen geht übrigens niemals unmittelbar, sondern immer nur auf mittelbarem Wege vor sich, auch sind die entstandenen Verbindungen mehrentheils leicht wieder zersetzbar, und zwar in vielen Fällen unter Explosion, wie denn überhaupt das Explodiren, d. h. die von Gasentwickelung begleitete plötzliche Trennung chemisch verbundener Körper, die Stickstoffverbindungen ganz besonders auszeichnet. Zusammensetzungen dieser Art sind vor allen anderen die Verbindungen des Stickstoffes mit Schwefel, Chlor, Iod und Brom, und die sogenannten Knallsäure-Salze, deren Explosivität durch darin enthaltene Stickstoffmetalle bedingt wird. In pharmaceutischer Be-

Chemisches Verhalten des Stickstoffes.

ziehung besonders wichtig sind die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff. Zu den ersteren gehört die Salpetersäure, zu den zweiten das Ammoniak und Ammonium, zu den dritten endlich das Cyan. Das Ammonium ist ein Metall, das Cyan ein Oxygenoid.

Stickstoff und Sauerstoff.

Salpetersäure.

$NO^5 = 54$.

(*Acidum nitricum.*)

Bildung von Salpetersäure.

§ 198. Wenn stickstoffhaltige organische Körper verwesen, d. h. bei Gegenwart von Feuchtigkeit, Luft und einer mittleren Temperatur sich entmischen, so geht deren Stickstoff grösstentheils in kohlensaures Ammoniumoxyd (vgl. § 203) über. Sind aber gleichzeitig basische Mineralkörper vorhanden, so erleidet das Ammonium in dem Maasse als es entsteht, auf Kosten atmosphärischen Sauerstoffs eine Oxydation zu Wasser und Salpetersäure, welche sich mit den vorhandenen Basen zu Salpetersäuresalzen vereinigt, die mit den Ueberresten des Materials ein Gemenge bilden, das Salpetererde genannt wird. Aus dieser werden durch Behandlung mit Wasser die darin enthaltenen Verbindungen von Salpetersäure mit Kali, Natron, Kalk und Magnesia ausgezogen und darauf mittelst wohlfeiler Kalisalze anderer Art die gesammte Salpetersäure auf Kali übergetragen, womit erstere eine leicht krystallisirende und darum von den fremden Salzen leicht trennbare Verbindung, den Salpeter im engern Sinne, eingeht, und woraus durch Schwefelsäure die Salpetersäure in reinem Zustande abgeschieden werden kann. Salpetersäuresalze kommen auch im Mineralreiche fertig gebildet vor, so werden z. B. in Südamerika mächtige Ablagerungen von salpetersaurem Natron angetroffen und behufs dessen Verwendung zur Fabrication von salpetersaurem Kali und Salpetersäure und als Düngmittel ausgebeutet. — Salpetersäure ist die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, es sind darin auf 1 Aeq. des letzteren 5 Aeq. Sauerstoff enthalten, was durch die Formel $NO^5 = 54$ ausgedrückt wird. Die gewöhnliche flüssige Salpetersäure ist eine Auflösung dieser Verbindung in Wasser und wird im Grossen durch Destillation von Salpetersäuresalzen mit concentrirter Schwefelsäure aus gusseisernen Cylindern über freiem Feuer gewonnen. In pharmaceutischen Laboratorien wendet man zu solchem Zwecke ausschliesslich Glasretorten an und salpetersaures Kali, nämlich:

Vorkommen von Salpetersäure-Salzen.

Bereitung der Salpetersäure.

a) Man schüttet in eine trockene Retorte, welche nicht tubulirt zu sein braucht und von den darin zu behandelnden Substanzen bis zu ¾ angefüllt werden kann, 12 Pfund gereinigten Kalisalpeter in etwa haselnussgrossen Stücken oder kleiner und darauf

mit Hilfe eines langen, am äusseren Ende etwas trichterförmig ausgeweiteten Glasrohres 13 Pfund englische Schwefelsäure, setzt nun die Retorte (vgl. Fig. 80) mit möglichst abwärts geneigtem Halse in eine Sandkapelle, so dass ungefähr $^3/_4$—1 Zoll hoch Sand darunter liegt, und überschüttet endlich die Retorte ganz mit Sand, indem man durch einen Kranz von Lehm das Zurückfliessen desselben verhindert. Man legt eine Vorlage vor, so dass der Hals der Retorte bis in die Wölbung reicht, und erwärmt dann die Kapelle allmälig durch untergelegtes Feuer. Wenn ungefähr $^1/_2$ Pfund Flüssigkeit überdestillirt ist, und durch diese etwanige geringe Spuren von Schwefelsäure, welche beim Herausnehmen der Trichterröhre möglicherweise in dem Retortenhalse zurückgeblieben sein könnten, herabgespült worden sind, nimmt man die Vorlage hinweg und lässt einige Tropfen aus der Retorte in etwas von einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen, — findet keine Trübung statt, so ist die jetzt überdestillirende Säure rein, und man legt eine neue vorher etwas erwärmte Vorlage vor. Hätte aber noch eine Trübung der Silberlösung stattgefunden, so müsste, bevor man diesen Wechsel vornähme, die Destillation noch eine kurze Weile fortgesetzt werden. Nachdem die zweite Vorlage vorgesetzt worden, wird mit der Destillation bei allmälig verstärktem Feuer fortgefahren, bis der Inhalt der Retorte ölähnlich fliesst, was man leicht erkennen kann, wenn man je zuweilen den oberen Theil der Retorte vom Sande entblösst. Sobald der bemerkte Zeitpunkt eingetreten, lässt man das Ganze erkalten. Das Destillat wird gegen 6 $^1/_2$ Pfund betragen und besteht aus sehr concentrirter Salpetersäure, welche durch etwas salpeterige Säure gelb gefärbt ist. Durch gelinde Erwärmung kann diese leicht ausgetrieben werden und wird auch überhaupt beim Verdünnen der Säure mit Wasser zersetzt und beseitigt. Ist es überhaupt nicht darum zu thun, höchst concentrirte Salpetersäure zu gewinnen, so kann man die Condensation des Destillats dadurch sehr erleichtern, dass man etwas reines Wasser in dem Recipienten vorschlägt. —

Bereitung von Salpetersäure in pharmac. Laboratorien.

Der Vorgang bei dieser Operation lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

Aetiologie des Vorgangs.

$$\overbrace{KONO^5}^{\text{Salpeter.}} + \overbrace{2HOSO^3}^{\text{Schwefelsäure.}} = \overbrace{HONO^5}^{\text{Salpetersäure.}} + \overbrace{KOHO\,2SO^3}^{\text{2fach-schwefelsaures Kali.}}$$

Der zuerst übergegangene und besonders aufgefangene Antheil der Säure ist mehr oder weniger mit Chlor (wenn nämlich der Salpeter Kochsalz enthielt) und salpeteriger Säure verunreinigt und kann nach Verdünnung mit Wasser als rohe Salpetersäure benutzt werden. Das in der Retorte zurückgebliebene zweifachschwefelsaure Kali wird nach dem Zerschlagen der Retorte in einem messingenen Mörser schnell gepulvert und das Pulver in einem luftdicht zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. Es dient

zur Bereitung der concentrirtesten Essigsäure (vgl. S. 274). — Bei genauer Innehaltung der durch die obige Gleichung ausgedrückten Verhältnisse würden Salpeter und Schwefelsäure nicht, wie angegeben, in den Verhältnissen von 12 : 13, sondern in dem Verhältnisse von 101,2 und 98 zu verwenden sein, allein der vorgeschriebene Ueberschuss an Schwefelsäure ist nothwendig, weil die englische Schwefelsäure des Handels, deren man sich bedient, selten einfach-, sondern mehrentheils anderthalb- gewässerte Schwefelsäure ($3 HO 2 SO^3 = 107$) mit $25\frac{1}{2}$ % Wasser ist. Das Destillat hat daher auch selten ein höheres spec. Gew. als 1,5 mit 20 % Wassergehalt.

Concentrirteste Salpetersäure.

Die concentrirteste Salpetersäure ist einfach-gewässerte Salpetersäure = $HO, NO^5 = 63$, enthält nur 14,29 % Wasser, besitzt ein spec. Gew. = 5,22, siedet bei 86°, färbt sich durch Zersetzung im Sonnenlichte gelb und ebenso auch beim Erwärmen. Thierische Stoffe, z. B. die Oberhaut, die Nägel, Wolle, Seide, werden dadurch gelb gefärbt. Vollkommen wasserleere Salpetersäure kann nur durch Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst eines Stromes trockenen Chlorgases bei 58—68° gewonnen werden. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch, wird bei nahe 30° flüssig, siedet bei 45° und ist von geringer Beständigkeit.

Reinigung der rohen Salpetersäure.

b) Wenn man des zweifach-schwefelsauren Kali's nicht bedarf, kann auch mit Anwendung der im Handel zu sehr billigen Preisen vorkommenden rohen Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht, welche gewöhnlich nur durch eine geringe Menge Salz- und Schwefelsäure, Kieselsäure und Kalk verunreinigt ist, eine sehr reine Salpetersäure gewonnen werden. Zu diesem Behufe füllt man eine Retorte bis etwa zu $\frac{3}{4}$ voll mit dieser Säure, setzt die Retorte in eine Sandkapelle, bedeckt sie ganz mit Sand, legt einen Kolben vor und destillirt bei mässigem Feuer, bis ungefähr $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des Ganzen überdestillirt ist. Man nimmt nun die Vorlage hinweg und lässt das Nachtröpfelnde in etwas stark verdünnte Silberlösung fallen. Wird diese noch getrübt (was übrigens bei Anwendung einer rohen Säure von der angegebenen Stärke kaum der Fall sein dürfte), so muss die abgenommene Vorlage von Neuem vorgelegt und mit der Destillation noch eine Zeitlang fortgefahren werden, bis das Destillirende Silberlösung nicht mehr weiter trübt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, vertauscht man die Vorlage mit einer neuen, geräumigen, reinen und setzt die Destillation ohne Lutirung fort, bis ungefähr nur noch $\frac{1}{10}$—$\frac{1}{8}$ vom Ganzen in der Retorte übrig ist. — Das Destillat zeigt ein spec. Gew. = 1,4 oder etwas darüber, enthält gegen 56 % wasserleere Säure und kann mit destillirtem Wasser beliebig verdünnt werden. Der Rückstand in der Retorte kann als rohe Salpetersäure in Verwendung kommen.

Diese Reinigungsmethode beruht auf dem Umstande, dass

Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure im concentrirten Zustande in der Wärme sich wechselseitig zersetzen in salpeterige Säure und Chlor, welche als viel flüchtiger als die Salpetersäure zuerst entweichen. Wendet man eine viel schwächere Salpetersäure an, so geht die Zerlegung weit langsamer vor sich und die Ausbeute an reiner Säure ist weit geringer, daher es unvortheilhaft sein würde, zu solcher Reinigung eine rohe Salpetersäure von geringerem spec. Gew. als 1,35 zu verwenden. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. hält 44 % Wasser, deren Aequivalent ist = 96,4, denn 56 : 100 = 54 : 96,4. Sie siedet zwischen 120 und 121°.

Officinelle reine Salpetersäure.

§ 199. Die officinelle Salpetersäure der preussischen Pharmakopöe (*Acidum nitricum purum Ph. Bor.*), deren spec. Gew. = 1,20 sein soll, enthält 72,4 % Wasser, deren Aequiv. ist also = 195,65, d. h. in 195,65 derselben sind 54,00 wasserleere Salpetersäure enthalten. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätzend sauren Geruche, welche der Destillation für sich unterworfen erst über 100° in's Sieden kommt und in ein wasserreicheres Desillat und einen säurereicheren Rückstand sich zersetzt, dessen Siedepunkt allmälig bis zu 121° steigt, wo er dann als ein Ganzes überdestillirt, welches ein spec. Gewicht = 1,40 zeigt, somit mit der vorhergehenden Säure übereinstimmt.

In der österreichischen Pharmakopöe ist unter dem Namen *Acidum nitricum concentratum purum* eine Säure von 1,3 specif. Gew. mit 40 % Säuregehalt (deren Aequiv. folglich = 135) und unter dem Namen *Acidum nitricum dilutum purum* eine Säure von 1,14 spec. Gew. aufgenommen, welche durch Verdünnen der vorhergehenden mit gleichviel destillirtem Wasser bereitet wird.

Erkennung der Salpetersäure.

Man erkennt die Salpetersäure als solche an dem Verhalten gegen metallisches Kupfer, wenn dieses in der Gestalt von Abschnitzeln in einem Probircylinder mit der betreffenden sauren Flüssigkeit übergossen und gelinde erwärmt wird, — das Kupfer wird zu einer blauen Flüssigkeit gelöst unter Entwickelung eines an der Luft sich röthenden Gases. — Um sehr stark verdünnte Salpetersäure, welche in Folge dieser Verdünnung nicht mehr merklich auf Kupfer einwirkt, zu erkennen, giesst man etwas davon in eine weisse Untertasse, legt ein weisses Federkielspähnchen oder einen Faden weisser Seide hinein und lässt bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunsten, — wenn freie Salpetersäure die Ursache der sauren Reaction der Flüssigkeit war, so färbt sich das Spähnchen oder der Faden gelb. In Fällen, wo die mögliche Anwesenheit von Salpetersäuresalzen ausgeschlossen ist, kommt man noch schneller zum Ziele, wenn man zu etwas von der fraglichen Flüssigkeit concentrirte Eisenvitriollösung und darauf reine concentrirte Schwefelsäure behutsam zufügt, — bei Anwesenheit von Salpetersäure kommt zwischen

beiden Flüssigkeiten eine röthlich oder röthlilchbraun gefärbte Zone zum Vorschein (vergl. § 201).

Prüfung auf Reinheit.

Die Reinheit der Salpetersäure ergiebt sich aus der Farblosigkeit und aus dem Verhalten beim Erwärmen und gegen salpetersaures Silberoxyd, salpetersauren Baryt und Chloroform.

a) Wärme: einige Tropfen auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt verdampfen ohne allen Rückstand, gegenfalls sind feuerbeständige Einmengungen vorhanden.

b) Salpetersaures Silberoxyd: einige Drachmen werden mit eben soviel destillirtem Wasser verdünnt und darauf einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds zugefügt, — die Mischung muss vollkommen klar bleiben; eine weisse Trübung würde das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure zu erkennen geben.

c) Salpetersaurer Baryt: der Versuch wird wie im Vorhergehenden ausgeführt mit Anwendung von aufgelöstem salpetersauren Baryt, — eine weisse Trübung giebt die Gegenwart von Schwefelsäure zu erkennen.

d) Chloroform: man verdünnt etwas von der Säure mit gleichviel Wasser, setzt dann etwas Chloroform hinzu und schüttelt, — das Chloroform muss farblos am Boden sich ansammeln und zwar sowohl vor als nach dem Zusatze einiger Tropfen Schwefelwasserstoffwassers, gegenfalls erscheint das Chloroform röthlich gefärbt und zwar sogleich, wenn freies Iod, nach dem Zusatz vonSchwefelwasserstoffwasser, wenn Iodsäure vorhanden war.

Chemische Wirksamkeit der Salpetersäure.

§ 200. Die Salpetersäure ist eins der wirksamsten oxydirenden Mittel. Metalle (Gold, Platin, Iridium und Osmium ausgenommen) damit in Berührung gebracht, werden bei angemessener Verdünnung der Säure in Oxyde verwandelt, welche, wenn sie basischer Natur sind, mit einem anderen Theile unzersetzt gebliebener Säure zu einem Salpetersäuresalze sich verbinden. Antimon und Zinn werden nur oxydirt, die Oxyde aber, welche sauer sind, nicht gelöst. Der Grad, bis zu welchem der zersetzt werdende Säureantheil desoxydirt wird, ist verschieden je nach der Art des Metalles, dem Grade der Concentration der Säure und der Temperatur. Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium veranlassen mit nicht allzu concentrirter Säure die Entstehung von Stickstoffoxyd (NO^2), welches an und für sich farblos, an der Luft röthlichgelb wird, in Folge von Sauerstoffabsorption und Verwandlung in Untersalpetersäure. Zink und Eisen mit Salpetersäure von bestimmter Verdünnung (1 officinelle Salpetersäure und $1\frac{1}{2}$—2 Th. Wasser) zusammengebracht veranlassen die Bildung von Stickoxydul (NO). Ist die Säure etwas weniger verdünnt, so wird hierbei ein Antheil Salpetersäure vollständig und gleichzeitig noch Wasser zersetzt, und es entsteht salpetersaures Ammoniumoxyd; dasselbe findet auch mit Zinn statt.

Ueberführung in Stickstoffoxyd und in Stickstoffoxydul.

Schwefel, Phosphor, Iod und Kohle werden durch concentrirteste Salpetersäure zu Schwefel-, Phosphor-, Iod- und Kohlensäure oxydirt; die Einwirkung kann bis zur Entzündung sich steigern. Wasserstoff *in statu nascente* wandelt die Salpetersäure in Wasser und Ammoniak um, und zwar veranlasst 1 Aeq. Salpetersäure die Entstehung von 1 Aeq. Ammoniak ($NO^5 + 8H = NH^3 + 5HO$), so dass sich darauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure gründet.

Wirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe.

Noch mannigfaltiger als die Wirkung der Salpetersäure auf anorganische Körper ist deren Wirkung auf organische Substanzen. Manche organische Körper werden durch Salpetersäure nur sehr schwer zersetzt, so Bernsteinsäure, Benzoësäure, Buttersäure, Baldriansäure. Andere verbinden sich damit unverändert (Leucin, Leimzucker), oder unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen (z. B. Benzoësäure) zu gepaarter Salpetersäure. Bei noch anderen theilt sich die Salpetersäure in O und NO^4. Der Sauerstoff oxydirt einen Theil des Wasserstoffs aus dem organischen Körper und NO^4 tritt an dessen Stelle ein. So giebt Benzin = $C^{12}H^6$ und höchst concentrirte Salpetersäure ein oder mehrere Aeq. Wasser und Nitrobenzid = $C^{12}H^5, NO^4$ (vgl. § 181) oder Binitrobenzid = $C^{12}H^4 2NO^4$. Diese Verbindungen werden im Allgemeinen Nitroverbindungen genannt. In der Formel wird das substituirte NO^4 gewöhnlich auch durch X ausgedrückt, so die im Vorhergehenden erwähnten Nitrobenzide = $C^{12}H^5X$ und $C^{12}H^4X^2$. Die sogenannte Schiessbaumwolle ist ebenfalls eine derartige Verbindung, nämlich vegetabilischer Faserstoff = $C^{12}H^{10}O^{10}$, worin 3H durch $3NO^4$ ersetzt sind, also $C^{12}H^7X^3O^{10}$ (vgl. S. 191). Diese Nitroverbindungen sind neutral, wenn der ursprüngliche Körper neutral ist, oder sauer, wenn der ursprüngliche Körper sauer ist, so z. B. die Pikrinsäure oder Trinitrocarbolsäure, d. h. Carbolsäure ($HO, C^{12}H^5O$), worin 3H durch $3NO^4$ substituirt sind, also $HO, C^{12}H^2X^3, O$ (vgl. S. 220). Die Nitroverbindungen und ebenso auch die Salze der Nitrosäuren haben die Eigenschaft, bei schnellem Erhitzen, zuweilen auch durch heftigen Schlag zu explodiren. — Auf mehrere organische Körper wirkt die Salpetersäure je nach der Concentration, der Menge und der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger tief eingreifend oxydirend ein, so dass entweder Wasserstoff allein zu Wasser oxydirt wird und zu dem Reste ausserdem noch Sauerstoff zutritt, wie z. B. mit dem Bittermandelöl = $C^{14}H^6O^2$, welches zu Benzoësäure = $C^{14}H^5O^3$, und dem Campher = $C^{10}H^8O^2$, welcher zu Camphersäure = $C^{10}H^7O^3$ oxydirt wird, u. v. a. der Fall ist, oder es tritt auch gleichzeitig Kohlenstoff in Form von Kohlensäure aus, wie es mit den meisten organischen Verbindungen stattfindet, von denen als Endresultat bei den Fettarten Bernsteinsäure, bei den Kohlenhydraten Oxalsäure übrigbleibt.

Nitroverbindungen.

Salpetersäure-Salze.

§ 201. Mit den basischen Oxyden vereinigt sich die Salpetersäure zu Salpetersäuresalzen (*Sales nitrici, Nitrates*), deren Zusammensetzung im normalen Zustande der allgemeinen Formel RO, NO^5 entspricht. Sie werden auch zuweilen im Allgemeinen Salpeter genannt mit einem Beiworte, welches den basischen Bestandtheil andeutet und entweder dessen Name selbst ist oder eine gewisse charakteristische Eigenthümlichkeit des bezüglichen Salzes bezeichnet, woraus die Art der Base erkannt werden kann. So gebraucht man die Bezeichnungen prismatischer Salpeter und Kalisalpeter für salpetersaures Kali, cubischer Salpeter und Natronsalpeter für salpetersaures Natron, flammender Salpeter für salpetersaures Ammoniumoxyd u. s. w. In der Glühhitze werden alle salpetersauren Salze zersetzt; einige salpetersaure Metalloxyde geben anfangs ziemlich reines Sauerstoffgas und verwandeln sich dadurch in salpeterigsaure Salze, dann Sauerstoffgas mit Stickgas gemengt (salpetersaures Kali und Natron); andere, welche die Salpetersäure minder festhalten, geben Sauerstoffgas und Untersalpetersäure aus (salpetersaures Bleioxyd); noch andere verlieren noch leichter, zugleich mit dem Wasser, die Salpetersäure in unzersetzter Gestalt (Thonerde). Die Basis bleibt theils unverändert (Bleioxyd), theils höher oxydirt (Manganoxydul), theils reducirt (Silber) zurück. Das salpetersaure Ammoniumoxyd zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Entflammung in Wasser, salpeterige Säure und Stickgas; bei einer 250° nicht übersteigenden Temperatur dagegen zerfällt es allmälig ohne Entzündung gerade auf in Wasser und Stickoxydulgas, nämlich $NH^4O, NO^5 = 4HO + 2NO$. — Brennbare, nicht metallische und metallische Körper zersetzen die salpetersauren Salze in der Glühhitze unter lebhafter, häufig mit Explosion verbundener Feuerentwickelung, besonders in Folge des dabei gasförmig auftretenden Stickstoffes (Schiesspulver vgl. § 463).

Deren Erkennung.

Auf glühende Kohlen gestreut, rufen die salpetersauren Salze ein von Funkensprühen begleitetes rasches Verbrennen der Kohle hervor. In Wasser sind sie, einige überbasische ausgenommen, alle löslich und werden in solcher Lösung leicht daran erkannt, dass sie mit Kupferfeile und concentrirter Schwefelsäure in Berührung und erwärmt, Stickoxydgas, welches sich an der Luft orange färbt, entwickeln; zu Eisenvitriollösung zugefügt und dann mit concentrirter Schwefelsäure behutsam vermischt, veranlassen sie eine mehr oder weniger dunkle Färbung des Gemisches durch Bildung einer Verbindung von Stickoxyd mit Eisenoxydulsalz (empfindlichste Probe auf Salpetersäure).

Rothe Salpetersäure.

(*Acidum nitroso-nitricum.*)

Rothe Salpetersäure.

§ 202. Wird salpetersaures Kali mit nur soviel concentrirter Schwefelsäure, als zur Bildung von neutralem schwefelsauren Kali

erforderlich, also auf 12 Th. salpetersaures Kali $6\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, in einer geräumigen Retorte der Destillation bei allmälig bis zum Glühen des Kapellenbodens gesteigertem Feuer unterworfen, so wird zunächst nur die Hälfte des Salpeters zersetzt; es destillirt Salpetersäurehydrat über, während in der Retorte unzersetzter Salpeter und zweifach-schwefelsaures Kali zurückbleiben, nämlich: Gewinnung der rothen Salpetersäure.

$$2KONO^5 + 2HOSO^3 = HONO^5 + KONO^5 + KOHO2SO^3.$$

Erst wenn die Temperatur durch allmälige Steigerung des Feuers 200° C. und darüber erreicht, tritt zwischen den beiden letzteren Körpern eine wechselseitige Reaction ein Die zweite Hälfte des Salpeters wird allmälig ebenfalls zersetzt, dabei zerfällt aber die ausgetriebene Salpetersäure in Folge der hohen Temperatur in Sauerstoff und Untersalpetersäure ($NO^5 = O + NO^4$), welche in dem zuerst überdestillirten Salpetersäurehydrat zu einer rothgelben Flüssigkeit sich löst, während der Sauerstoff gasförmig durch die Fugen des Apparates entweicht. In der Retorte bleibt einfach-schwefelsaures Kali zurück, welches nur durch Zerschlagen der Retorte herausgenommen werden kann. — Im Kleinen kann die rothe rauchende Salpetersäure auch mit Vortheil dargestellt werden, indem man Untersalpetersäuredampf, durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,3 auf $\frac{1}{10}$ Stärkemehl erzeugt, oder Stickoxydgas, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth auftritt, durch höchst concentrirte Salpetersäure absorbiren lässt.

Die rothe untersalpetersäurehaltige Salpetersäure führt in der preuss. Pharmakopöe den Namen *Acidum nitricum fumans* (richtiger und minder zweideutig würde der Name *Acidum nitricum fumans rubrum* oder *Acidum hyponitrico-nitricum* sein). Es ist eine gelbrothe Flüssigkeit, welche noch dunklere gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure ausstösst, ein spec. Gew. von 1,52 bis 1,53 besitzt und bei —49° zu einer sehr dunkelrothen Masse erstarrt. Durch eine fractionirte Destillation bei niederer Temperatur und starker Abkühlung der Vorlage kann sie in überdestillirende Untersalpetersäure und zurückbleibende gewässerte Salpetersäure geschieden werden. Deren Eigenschaften.

Die Untersalpetersäure (*Acidum hyponitricum*) kann auch rein gewonnen werden durch trockene Destillation von vollkommen entwässertem salpetersauren Bleioxyd aus einer Porcellanretorte mit gut abgekühlter, dicht anlutirter, tubulirter Vorlage. Durch ein in dem Tubus angebrachtes Rohr wird das gleichzeitig erzeugte Sauerstoffgas abgeführt ($PbONO^5 = PbO + NO^4 + O$). Sie krystallisirt bei — 20° in farblosen Säulen, giebt bei — 10° eine fast farblose Flüssigkeit, welche mit Zunahme der Temperatur allmälig blassgelb, dann pomeranzengelb, endlich rothgelb sich färbt. Da diese Säure keine selbstständigen Salze, wie z. B. die Unterschwefelsäure, sondern bei der Neutralisation mit Basen ein Gemenge aus salpetersauren und salpeterigsauren Salzen liefert; so ist sie in der Wirklichkeit als eine Doppelsäure, nämlich als salpetersaure, sal- Untersalpetersäure.

peterige Säure (*Acidum nitroso-nitricum*) zu betrachten, nämlich $2NO^4 = NO^3NO^5$. Merkwürdig ist es aber, dass der Körper NO^4 in viele organische Verbindungen gleich dem Chlor, Brom und Iod als substituirendes Element eintritt. In solchem Zustande wird es gewöhnlich durch X ausgedrückt (vgl. S. 311).

Chemisches Verhalten der rothen Salpetersäure.

Die officinelle rauchende rothe Salpetersäure wird durch wenig Wasser unter Entwickelung von Stickoxydgas olivengrün, durch mehr blassblau, durch noch mehr farblos. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu der farblosen Flüssigkeit erscheinen diese Farben in der umgekehrten Ordnung wieder. Die farblose Mischung ist als eine Auflösung von Stickoxydgas in wasserreicher, die blaue als eine Auflösung von salpeteriger Säure, welcher die blaue Farbe eigenthümlich ist, in minder wasserreicher, die grüne endlich als ein Gemenge von salpetriger Säure, Untersalpetersäure und gewässerter Salpetersäure zu betrachten. Die untersalpetersäurehaltige Salpetersäure ist viel geneigter, Sauerstoff an andere Körper unter starker Wärme- und sogar Feuerentwickelung abzutreten, als die ebenso concentrirte Salpetersäure, wie denn überhaupt die Salpetersäure vorzüglich nur dann die Metalle oxydirt, wenn sie salpetrige Säure beigemischt enthält. Diese bildet zuerst unter Ausscheidung von Stickoxyd ein salpetrigsaures Salz, welches im Entstehen durch die Salpetersäure in ein salpetersaures verwandelt wird. Die hierbei ausgeschiedene salpetrige Säure, sowie diejenige, welche aus der Salpetersäure durch das Hinzutreten des ausgeschiedenen Stickoxyds erzeugt wird, zersetzt sich mit einer neuen Portion von dem Metalle in Stickoxyd und salpetrigsaures Metalloxyd u. s. f. Hierbei nimmt die Menge der salpetrigen Säure und damit auch die Wirkung immer mehr zu.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak und Ammonium.

Entstehung von Ammoniak.

§ 203. Ammoniak entsteht, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Momente des Freiwerdens bei Abwesenheit einer Säure zusammentreffen, so z. B., wenn gleiche Theile Kalihydrat (KO HO) und salpetersaures Kali ($KO\,NO^5$) mit einem Uebermaasse von metallischem Eisen, oder wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit einem Uebermaasse von Natronhydrat oder besser mit einem Gemenge aus diesem letzteren und Aetzkalk geglüht werden. In dem auftretenden Ammoniak sind mit 1 Aequiv. Stickstoff = N 3 Aequiv. Wasserstoff verbunden, somit $Ak = NH^3 = 14 + 3 = 17$. Ist aber gleichzeitig Wasser und freie Säure vorhanden, so tritt der Stickstoff-Wasserstoff in Form eines Ammoniumoxydsalzes auf, so z. B. bei der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper von complexer Zusammensetzung, wie z. B. der albuminösen und

leimgebenden Körpertheile, der thierischen Excrete u. dergl. m. Im Ammonium sind mit N 4H zu NH^4 oder Am = 18 verbunden. Das Ammoniumoxyd ist NH^4O oder AmO = 18 + 8 = 26. Das bei den eben angeführten Processen auftretende Ammoniumsalz ist kohlensaures Ammoniumoxyd, gemengt mit mehr oder weniger fremden Nebenproducten, so in dem durch Destillation gefaulten Harns gewonnenen *Spiritus Urinae*, und in dem durch trockene Destillation thierischer Körpertheile (Hirschhorn, Knochen, Horn, getrocknetes Blut) gewonnenen sogenannten Hirschhorngeiste (*Spiritus Cornu Cervi foetidus*).

Behufs der Entfernung der fremden Stoffe werden diese Producte mit Schwefelsäure entweder unmittelbar oder mittelbar neutralisirt und die neutrale Lösung verdunstet. Die trockene Masse, welche nun schwefelsaures Ammoniumoxyd enthält, wird bei Zutritt der Luft bis zu etwa 200° erhitzt, wodurch die fremden Einmengungen theils verflüchtigt, theils zerstört werden, darauf von Neuem mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Filtration von den kohligen Theilen gereinigt und abermals eingetrocknet. Das nun in dieser Weise gereinigte schwefelsaure Ammoniumoxyd wird mittelst Chlornatrium (Kochsalz) durch Sublimation in Chlorammonium verwandelt ($AmOSO^3 + NaCl = AmCl + NaOSO^3$), in welcher Form vorzugsweise das Ammonium unter dem Namen Salmiak (*Sal Ammoniacum* *)) in den Handel kommt und das Material abgiebt, dessen man sich mehrentheils zur Darstellung der Ammoniak- und Ammoniumpräparate bedient. Das Ammonium selbst ist nicht isolirbar, kann aber auf Quecksilber übergeführt und so dessen Metallität nachgewiesen werden. Ueberführung roher ammoniakalischer Producte in Salmiak.

§ 204. Das Ammoniak, NH^3 = 4 Vol. = 1 Aequiv. = 17, wird gewonnen, indem man Chlorammonium mit Aetzkalk gemengt mit oder ohne Wasser in einem Destillationsapparat erhitzt (vergl. unten). Es entstehen Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak, nämlich: Gewinnung reinen Ammoniaks.

$$NH^4Cl + CaO = (CaCl + HO) + NH^3,$$

welches letztere gasförmig entweicht. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von höchst stechendem Geruch und Geschmack, nicht athembar, an der Luft nicht entzündlich, wohl aber in reinem Sauerstoffgase, durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtbar, sogar krystallisirbar, in Wasser und Weingeist in reichlicher Menge unter Entwickelung von Wärme löslich, damit den sogenannten wässerigen und geistigen Salmiakgeist darstellend (vergl. § 205). Durch den elektrischen Funken und ebenso

*) *Sal ammoniacum* bedeutet übrigens bei den alten griechischen und römischen Schriftstellern Steinsalz. Des wirklichen Salmiaks geschieht erst bei den arabischen Schriftstellern des 12. Jahrhunderts unter dem Namen *Sal armeniacum* oder *armoniacum*, d. h. aus Armenien abstammendes Salz, Erwähnung. Lange Zeit wurde der Salmiak aus Aegypten eingeführt, wo man ihn aus dem Russ von verbranntem Kameelmiste gewann.

Ueberführung des Ammoniaks in Amid, wenn es durch eine rothglühende, mit Porcellanstücken gefüllte Porcellanröhre strömen gelassen wird, wird das Ammoniak unter Verdoppelung des Volums in ein Gemenge von 3 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. Stickgas zerlegt. Mit Kalium in Berührung wird das trockene Ammoniakgas ebenfalls zersetzt; es wird auf 1 Aequiv. Kalium 1 Aequiv. Wasserstoff entwickelt und eine Verbindung von Kalium mit einem wasserstoffärmeren Stickstoff-Wasserstoff, Amid genannt = NH^2 = Ad, erzeugt, welche jedoch ebensowenig wie das Ammonium in isolirter Form bekannt ist, aber in noch vielen Verbindungen als Paarling oder als Bestandtheil eines solchen eintritt.

und in Ammoniumsalze. Kommt Ammoniak bei Anwesenheit von Wasser mit einer Sauerstoffsäure zusammen, so entsteht unter Aufnahme der Elemente eines Aequiv. Wassers auf 1 Aequiv. Ammoniak und 1 Aequiv. Säure ein Ammoniumoxydsalz, nämlich:

$$NH^3 + HO + S = NH^4O, S$$

wenn S irgend eine einbasische Sauerstoffsäure bedeutet. Bringt man aber trocknes Ammoniakgas mit einer wasserleeren Sauerstoffsäure in wechselseitige Berührung, so findet eine tiefer eingreifende Reaction statt. Es zerfallen 2 Aequiv. Ammoniak in Amid und Ammonium; das letztere verwandelt sich auf Kosten eines Theils der Säure in Ammoniumoxyd, welches mit einem anderen Antheil Säure zu Ammoniumoxydsalz sich vereinigt, während der Rest des zersetzten Säureantheils an das Amid tritt und damit eine Verbindung bildet, die als Paarling in die Zusammensetzung des Ammoniumoxydsalzes eingeht und dessen Eigenthümlichkeiten in eigenthümlicher Weise modificirt. So

Carbamid und Carbaminsäure. verdichten sich 4 Vol. Kohlensäuregas und 8 Vol. Ammoniakgas zu einem festen Körper, aus kohlensaurem Ammoniumoxyd mit Carbamid als Paarling, d. h. carbaminsaures Ammoniumoxyd, bestehend, nämlich:

$$2CO^2 + 2NH^3 = NH^2CO + NH^4O, CO^2 \text{ oder } NH^4O(NH^2CO, CO^2).$$

Dasselbe findet zwischen wasserleerer Schwefelsäure und wasserleerem Ammoniak statt; es entsteht schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Sulfamid gepaart, nämlich:

$$2NH^3 + 2SO^3 = NH^2SO^2 + NH^4O, SO^3 \text{ oder } NH^4O(NH^2SO^2, SO^3),$$

Sulfamid und Sulfaminsäure. d. h. sulfaminsaures Ammoniumoxyd. Mit Wasser in Berührung gehen diese Verbindungen allmälig durch Aufnahme von Wasserelementen in reine Ammoniumoxydsalze über und die Lösung bietet nun die Reactionen des betreffenden Salzes dar, was Anfangs nicht der Fall ist. Das carbaminsaure Ammoniumoxyd scheint sogar bei Anwesenheit von Wasser sich zu bilden, denn wenn man in Ammoniakflüssigkeit Kohlensäuregas leitet, mit der Vorsicht, dass sich jene nicht erhitzt, so entsteht zunächst ein Salz, welches Chlorcalcium und Chlorbaryum nicht fällt. Erst

nach längerer Zeit oder beim Erwärmen des Gemisches fällt kohlensaurer Kalk oder kohlensaurer Baryt nieder.

Chemisches Verhalten der Ammoniumsalze.

§ 205. Die Ammoniumsalze (*Sales ammonici*) sind meistens in Wasser löslich, die Auflösung röthet meistens Lackmus; sie sind leicht daran erkenntlich, dass beim Zusammenbringen mit gelöschtem Kalk oder Aetzkaliflüssigkeit Ammoniak daraus entwickelt wird, welches theils durch den Geruch, theils durch Braunwerden eines darüber gehaltenen Streifens feuchten Curcumapapiers und ebenso auch an dem sich bildenden Nebel beim Darüberhalten eines mit nicht rauchender Salzsäure benässten Glasstabes sich erkennen lässt*). Ausserdem werden Lösungen von Ammoniumsalzen durch freie Salzsäure enthaltende Platinchloridlösung, durch aufgelöste Weinsäure und ebenso durch eine concentrirte freie Schwefelsäure enthaltende Lösung von schwefelsaurer Thonerde in ähnlicher Weise wie Kaliumsalze gefällt. Der Platinniederschlag ist Ammonium-Platinchlorid (vergl. S. 304), der Weinsäureniederschlag ist saures weinsaures Ammoniumoxyd ($AmOHO, \bar{T}$), der Thonerdeniederschlag ist Ammoniakalaun. — In der Hitze und ebenso durch Wasserbildung hervorrufende Agentien, z. B. wasserleere Phosphorsäure, werden die Ammoniumoxydsalze zersetzt und zwar manche derselben unter ganz eigenthümlichen Erscheinungen. Es tritt nämlich der Wasserstoff des Ammoniums entweder zur Hälfte oder ganz mit der entsprechenden Quantität Sauerstoff verbunden in Form von Wasser aus; was dann von der ursprünglichen Verbindung zurückbleibt, stellt sich im ersten Falle als gepaartes Amid, im zweiten als eine Cyanverbindung, früher auch Nitril genannt, dar. So liefert

Ueberführung in Amide, Nitrile,

1) oxalsaures Ammoniumoxyd $= NH^4O, C^2O^3$
 im ersten Falle Wasser + Oxamid $= 2HO + NH^2C^2O^2$,
 im zweiten Falle Wasser + Cyan $= 4HO + NC^2$;

2) ameisensaures Ammoniumoxyd $= NH^4O, C^2HO^3$
 Wasser + Cyanwasserstoff $= 4HO + NC^2H$;

3) essigsaures Ammoniumoxyd $= NH^4O, C^4H^3O^3$
 im ersten Falle Wasser + Acetamid $= 2HO + NH^2, C^4H^3O^2$ oder
 im zweiten Falle Wasser + Cyanmethyl $= 4HO + NC^2, C^2H^3$.

und Aminsäuren.

Wird anstatt neutralen oxalsauren Ammoniumoxydes $= NH^4O, C^2O^3$ das zweifachsaure Salz $= NH^4OC^2O^3, HOC^2O^3$ der trockenen Destillation unterworfen, so wird auch jetzt wie vor das erste Glied in Oxamid verwandelt, welches aber mit dem zweiten Gliede, dem Kleesäurehydrat, verbunden bleibend eine gepaarte Kleesäure ($NH^2C^2O^2, HOC^2O^3$ oder $HO + (NH^2C^2O^2,$

*) In Wasser unlösliche amid- oder ammoniakhaltige anorganische Verbindungen (z. B. Hahnemann'sches Quecksilberoxydul) prüft man am besten auf die Art, dass man etwas davon mit einem Uebermaass von Natron-Kalk mengt und das Gemenge in einem Glaskölbchen über der Weingeistlampe erhitzt — es wird Ammoniak entwickelt.

Was man unter Aminsäuren versteht.

C^2O^3) constituirt, der man den Namen Oxaminsäure gegeben. Die Oxaminsäure stellt übrigens nur ein Glied einer zahlreichen Klasse ähnlich gepaarter Säuren dar, welche man unter dem Sammelnamen Aminsäuren begreift und die sich ebenso wie die Amide selbst noch auf verschiedene andere Weise erzeugen lassen. So besteht eine allgemeine Bildungsweise der Amide darin, dass man wässeriges Ammoniak mit dem in Weingeist gelösten Aethyloxydsalz der betreffenden Säure zusammenbringt. Oxalsaures Aethyloxyd und Ammoniak z. B. zerfallen unter solchen Verhältnissen in Oxâmid und Weingeist, nämlich:

$$C^4H^6O, C^2O^3 + NH^3 = NH^2C^2O^2 + C^4H^6O^2.$$

Von Laurent sind die Aminsäuren der Weinsäure, Milchsäure und Camphersäure, nämlich die Tartraminsäure, Lactaminsäure, Camphaminsäure, dadurch erhalten worden, dass er die mit wenig absolutem Alkohol übergossenen, entwässerten Säuren mit trockenem Ammoniakgas sättigte. Es findet hier ein der obenerwähnten Bildung von Carbaminsäure und Sulfaminsäure ähnlicher Vorgang statt. — Manche Amide kommen natürlich vor, so das Amid der Aepfelsäure, das Malamid = $NH^2, C^4H^2O^3$,

Asparagin ist Malamid.

welches gewöhnlich Asparagin genannt wird, weil es ursprünglich in den Spargelsprösslingen entdeckt wurde, ausserdem aber noch in der Eibisch- und Süssholzwurzel, in den Kartoffeln und Runkelrüben, den Keimen und jungen Trieben vielleicht aller Leguminosen sich vorfindet. Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Ammoniak und Malaminsäure (Asparaginsäure), nämlich:

$$2(NH^2, C^4H^2O^3) + BaOHO = NH^3 + (NH^2, C^4H^2O^3 + BaO, C^4H^2O^4).$$

Ueberführung der Amide in Ammoniumsalze.

Durch Kochen mit wässerigen Säuren und concentrirten alkalischen Lösungen werden aus den Amiden unter Zutritt von Wasserelementen die ursprüngliche Säure und das Ammoniumoxyd, aus denen sie entstanden sind, regenerirt. Durch salpetrige Säure zerfallen sie in Stickstoff, der gasförmig entweicht, in Wasser und die regenerirte Säure, so z. B. Oxamid =

$$NH^2C^2O^2 + NO^3 = 2N + 2HO + C^2O^3.$$

Pharmaceutisch wichtige Ammoniak- und Ammoniumpräparate sind folgende:

1. Aetzammoniakflüssigkeit.

(*Liquor Ammoniaci causticus Ph. Bor., Ammonia liquida Ph. Austr., Spiritus Salis Ammoniaci causticus Antiq.*)

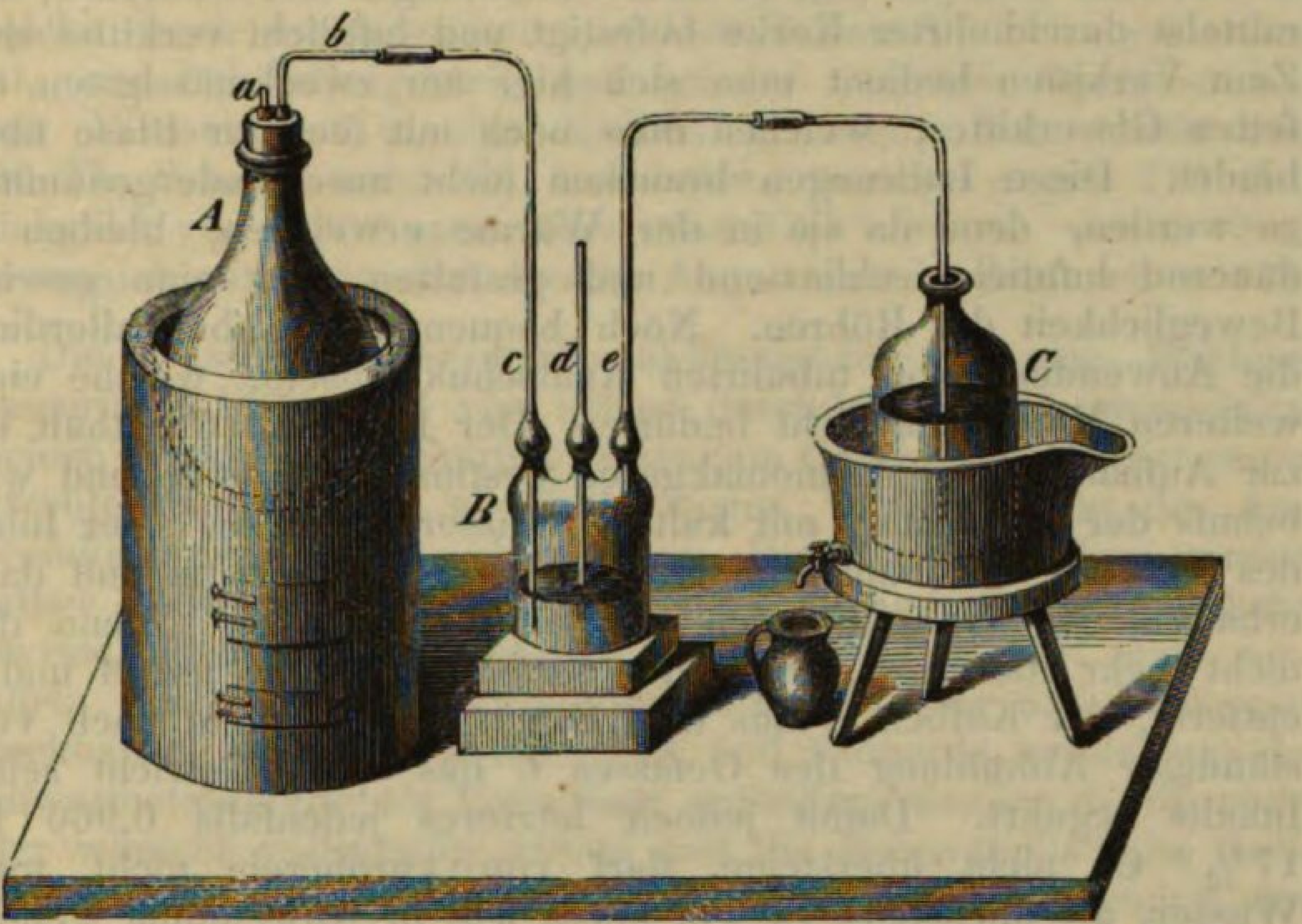
Salmiakgeist.

§ 205*a*. Die Aetzammoniakflüssigkeit, auch Salmiakgeist genannt, wird in pharm. Labor. am besten auf nassem Wege mit Anwendung eines gläsernen Kolbens (Fig. 89) bereitet. Man bringt zu diesem Behufe in das Gefäss *A*, dessen Räumlichkeit von der

Bereitung des Salmiakgeistes in pharmac. Laboratorien.

Art ist, dass es von nachstehenden Materialien bis $^3/_4$ angefüllt wird, 5 Theile (Pfund) krystallisirten oder gepulverten sublimir-

Fig. 89.



ten Salmiak, fügt darauf 7 Theile (Pfund) zu Pulver gelöschten Kalk hinzu und endlich 10 Theile (Pfund) Wasser. Man schüttelt oder rührt mit einem hölzernen Stabe das Ganze wohl untereinder, was mit keiner Schwierigkeit verbunden ist, wenn der Salmiak zuerst in den Kolben gegeben worden, und lutirt auf die Mündung des Kolbens eine doppelt tubulirte bleierne Kappe auf. Dies geschieht am besten auf die Art, dass man zuerst den geringen leeren Raum zwischen den Wandungen der Kappe und des Kolbenhalses mit Werg ausfüllt und dann ausserhalb die Fuge mit einem dicken, aus Mehl, Leinmehl und Wasser gefertigten Kitt überzieht und darüber endlich noch einen mit gleichem, aber etwas dünnerem Kitte überzogenen Leinwandstreifen bindet. Befindet man sich im Besitz eines passenden doppelt tubulirten und mit einer Kappe versehenen Kautschukstöpsels, so geschieht die Lutirung natürlicher Weise mit grösserer Bequemlichkeit ohne Anwendung von Kitt, bloss durch festes Ueberbinden der Kappe, doch darf in solchem Falle der Hals des Kolbens nahe an der Mündung nicht verjüngt, sondern muss vollkommen cylindrisch sein, damit die Kappe durch den von innen stattfindenden Druck nicht herausgehoben werde. In dem einen Tubus wird ein gut schliessender Korkstöpsel oder, bei Anwendung eines Kautschukstöpsels, ein massiver Glasstab, in dem andern ein knieförmig gebogenes Gasableitungsrohr (*b*) befestigt. Nachdem Alles in dieser Weise vorgerichtet, wird der Kolben

Bereitung des Salmiakgeistes in pharmac. Laboratorien.

in einer Sandkapelle bis oberhalb des Inhalts mit Sand umgeben, darauf das Waschgefäss (*B*) und mit diesem der Recipient (*C*) damit verbunden. Das Waschgefäss ist eine dreifach-tubulirte Woulf'sche Flasche (*B*), in deren Mündungen die Röhren *c*, *d*, *e* mittelst durchbohrter Korke befestigt und luftdicht verkittet sind. Zum Verkitten bedient man sich hier am zweckmässigsten des fetten Glaserkittes, welchen man noch mit feuchter Blase überbindet. Diese Lutirungen brauchen nicht auseinandergenommen zu werden, denn da sie in der Wärme erweichen, bleiben sie dauernd luftdicht schliessend und gestatten auch eine gewisse Beweglichkeit der Röhren. Noch bequemer ist aber allerdings die Anwendung von tubulirten Kautschukstöpseln, welche eines weiteren Verkittens nicht bedürfen. Der Recipient *C* enthält das zur Aufnahme des Ammoniakgases bestimmte Wasser und wird behufs der Abkühlung mit kaltem Wasser umgeben. Der Inhalt des Kolbens wird nun allmälig bis zum Sieden erhitzt und darin erhalten, so lange als noch Gas entwickelt wird. Wenn dies nicht mehr stattfindet, wird die Verbindung zwischen *A* und *B* entfernt, der Kolben *A* aus dem Sande gehoben und nach vollständiger Abkühlung des Gefässes *C* das spec. Gewicht seines Inhalts regulirt. Damit jedoch letzteres jedenfalls 0,960 bei $17\frac{1}{2}^0$ C. nicht übersteige, darf von vornherein nicht mehr Wasser, als höchstens 12 Th. auf 5 Th. in Anwendung genommenen Salmiaks vorgeschlagen werden.

Das Rohr *d* dient als Sicherheitsrohr, um gegen das Ende der Operation das Uebersteigen aus *C* in *B* zu verhindern. Zuweilen findet beim Beginnen des Kochens ein starkes Aufschäumen in dem Kolben statt, indem man aber in solchem Falle mittelst eines Trichters etwas Wasser durch den Tubus *a*, welchen man dann schnell wieder verschliesst, einfliessen lässt, wird jede Gefahr des Uebersteigens leicht beseitigt. Ist der Inhalt des Kolbens einmal in ruhiges Kochen gekommen, so bleibt es bei angemessener Unterhaltung des Feuers dabei, und ein Aufsteigen ist ferner nicht mehr zu befürchten. Das Rohr in dem Gefässe *C* muss bis nahe auf den Boden reichen, weil die gesättigte ammoniakalische Flüssigkeit specifisch leichter ist, als das Wasser, daher aufsteigt. Der Vorgang selbst bei dieser Operation lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

Aetiologie des Vorgangs.

$$NH^4Cl + CaOHO + Aq. = CaCl + 2HO + NH^3 + Aq.$$

In diesem Schema verhalten sich die Gewichtsmengen Salmiak und Kalkhydrat zu einander = 53,5 : 37. In der obigen Vorschrift beträgt aber die Menge des Kalkhydrats doppelt so viel. Dies ist aber nothwendig, theils um die Berührungspunkte zwischen der Salmiaklösung und dem wenig löslichen Kalk zu vermehren, theils weil der gewöhnliche Kalk niemals reines Calciumoxyd ist, sondern stets mehr oder weniger fremde Körper

enthält, welche dessen Aequivalent erhöhen, theils endlich, weil wegen der geringen Wassermenge sich viel basisches Chlorcalcium (= CaCl 3 CaO) bildet, welches das Chlorammonium nur schwierig zersetzt. Die Waschflüssigkeit in der Flasche *B*, welche durch das hinzugetretene Destillat um Vieles zugenommen hat, wird bei Seite gestellt und bei der nächsten Operation anstatt Wasser mit in den Kolben gegeben. Man erhält von 100 Th. Salmiak nahe 32 Ammoniak, welche gegen 310 Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. bei 17,5° liefern, worin 10 % Ammoniak enthalten sind. Dessen Aequivalent ist demnach = 170.

Die wässerige Aetzammoniakflüssigkeit ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von höchst durchdringendem ammoniakalischem Geruch und scharfem, ätzendem Geschmack, reagirt gegen gefärbte Papiere stark alkalisch, wegen Verflüchtigung des Ammoniaks verschwindet aber diese Reaction allmälig wieder. Rother Wein wird dadurch mehr oder weniger tief grün gefärbt, Eiweiss, Milch, Gallerte werden nicht verändert, Blut nicht coagulirt. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar. Die Salze, welche Talk und Thonerde, sowie basische Schwermetalloxyde als Grundlage enthalten, werden davon mehr oder weniger vollständig zerlegt und die Basen theils rein, theils als unlösliche basische Verbindungen abgeschieden; einige der gebildeten Niederschläge sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, so der Zink-, Cadmium-, Silber-, Nickel- und Kobaltniederschlag. Reiner, zum arzneilichen und analytischen Gebrauche bestimmter Salmiakgeist soll vollkommen klar und farblos sein, nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure keinen empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen, beim Verdunsten auf Platinblech ohne allen Rückstand verschwinden, Kalkwasser nicht trüben, nach der Uebersättigung mit reinem concentrirten Essig durch verdünnte Silber- und Barytlösung und ebenso durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung oder Trübung erleiden.

Eigenschaften des Salmiakgeistes.

Zeichen der Reinheit.

Wenn bei Bereitung der Aetzammoniakflüssigkeit in der Zwischenflasche *B* und in dem Recipienten *C* anstatt Wasser Weingeist von 0,820 vorgeschlagen, im Uebrigen aber ganz in gleicher Weise verfahren wird, so erhält man die nach Dzondi benannte geistige Aetzammoniakflüssigkeit (*Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii Ph. Bor.*), welche bei einem spec. Gew. = 0,808—0,810 dieselbe Quantität Ammoniak, wie das vorhergehende Präparat, enthält. Der sogenannte *Liquor Ammonii vinosus* dagegen ist nur ein Gemisch aus 1 Th. wässerigem Salmiakgeiste und 2 Th. höchstrectificirtem Weingeiste.

Geistiger Salmiakgeist.

2. Kohlensaures Ammoniumoxyd.

(*Ammoniacum carbonicum Ph. Bor., Ammonium carbonicum siccum Ph. Austr., Alcali volatile siccum s. Sal Cornu Cervi depuratum Antiq.*)

Kohlensaures Ammoniumoxyd.

§ 206. Dieses Salz wird für gewöhnlich in pharmaceutischen Laboratorien nicht dargestellt. Man gewinnt es im Grossen auf trockenem Wege durch Erhitzen eines innigen Gemenges aus Salmiak (Chlorammonium) und Kreide (kohlensaurer Kalk) in irdenen oder gläsernen Gefässen, wobei in Folge einer Wechselzersetzung einerseits kohlensaures Ammoniumoxyd und andererseits Chlorcalcium entstehen. Das Chlorcalcium bleibt als nicht flüchtig in dem Gefässe zurück, und das kohlensaure Ammoniumoxyd zerfällt im Momente seines Entstehens in anderthalb-kohlensaures Salz, welches aufsublimirt und das obengenannte Präparat darstellt, und in Ammoniak und Wasser, die überdestilliren, nämlich:

$$3CaOCO^2 + 3NH^4Cl = 3CaCl + (2NH^4O\,3CO^2) + NH^3 + HO.$$

Es besteht somit das officinelle kohlensaure Ammoniumoxyd in 100 Theilen aus 55,91 Kohlensäure und 44,09 Ammoniumoxyd (= 28,92 Ammoniak und 15,17 Wasser), doch enthält es nicht selten Einmengungen von Wasser und kohlensäurereicheren Verbindungen und wohl auch umgekehrt. Das aus England eingeführte Salz ist immer ärmer an Ammoniak.

Eigenschaften.

Das Präparat erscheint in weissen durchscheinenden trocknen Stücken von festem, faserig-krystallinischem Gefüge, riecht stark nach Ammoniak, aber nicht empyreumatisch, schmeckt scharf laugenhaft, löst sich in 4—5 Theilen kaltem Wasser, nicht in Weingeist auf. Es muss in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es an der Luft Ammoniak verliert, mürbe wird und nach und in zweifach-kohlensaures Salz (NH^4O, HO, $2CO^2$) übergeht, welches geruchlos und in Wasser weniger löslich ist. Die Aechtheit und Güte des Präparats ergiebt sich leicht aus den so eben beschriebenen äusseren Eigenschaften und dem Verhalten in der Wärme, gegen Wasser, Schwefelwasserstoff, salpetersaures Silberoxyd und salpetersauren Baryt.

Prüfung auf Reinheit.

a) Wärme: Ein kleines Bruchstück wird auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt — es muss ohne Rückstand verschwinden.

b) Wasser: Man übergiesst in einem Cylinderglase eine Drachme von dem vorher zerriebenen Salze mit reichlich einer halben Unze Wasser und schüttelt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen — gegenfalls ist es schon zum Theil in doppelt-kohlensaures Salz übergegangen.

c) Schwefelwasserstoff: Die so eben beschriebene Lösung wird mit reinem concentrirten Essig bis zum Vorherrschen der Säure allmälig versetzt und darauf, wenn Alles wasserklar

geblieben, doppelt so viel, dem Volume nach, gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt — es darf keine Trübung eintreten, welche metallische Verunreinigungen verrathen würde.

d) Salpetersaures Silberoxyd: Man setzt zu einem kleinen Antheile der mit Essigsäure übersättigten Lösung einige Tropfen aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd — es darf keine Trübung stattfinden. Eine flockige dauernd weisse Trübung, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet, würde auf Chlorammonium, eine weisse, allmälig in das Schwarze übergehende Trübung auf unterschwefeligsaures Salz hinweisen.

e) Salpetersaurer Baryt: Zu einer ähnlichen Probe von der mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzten Lösung fügt man etwas von einem aufgelösten Barytsalze hinzu — die Klarheit darf nicht beeinträchtigt werden, gegenfalls ist Schwefelsäure vorhanden.

Die wässerige Lösung von anderthalb-kohlensaurem Ammoniumoxyd in 5 Th. Wasser führt in der preussischen Pharmakopöe den Namen *Liquor Ammoniaci carbonici*, besitzt ein spec. Gew. = 1,070—1,075, ist farblos, besitzt den Geruch und Geschmack des trockenen Salzes, reagirt alkalisch, braust mit Säuren auf und bringt in Auflösungen solcher Salze, welche Baryt, Strontian, Kalk, Thonerde und basische Schwermetalloxyde zur Basis haben, Niederschläge hervor, von denen einige in einem Uebermaasse von kohlensaurem Ammoniumoxyd sich wieder auflösen, so z. B. die Niederschläge mit Zink-, Kupfer- und Silbersalzen. Von Weingeist wird die Flüssigkeit gleichsam coagulirt (*Offa Helmontii*), indem der Weingeist freies Ammoniak aufnimmt und doppelt-kohlensaures Salz ausfällt. Gegen Reagentien muss der Liquor natürlicher Weise dasselbe Verhalten, wie das trockene Salz, darbieten. *Liquor Ammonii carbonici.*

§ 207. Eine Mischung aus 32 Th. anderthalb-kohlensaurem Ammoniumoxyd und 1 Th. ätherischem Thieröle führt in der preussischen Pharmakopöe den Namen *Ammoniacum carbonicum pyrooleosum*. Es wurde dieses Präparat ehemals durch wiederholte Sublimation des bei der trockenen Destillation thierischer Körper (Horn, Knochen) gleichzeitig mit dem stinkenden Horngeist und stinkenden Thieröle gewonnenen rohen Salzes bereitet. Frisch bereitet hat das Präparat gegenwärtig allerdings den Vorzug der gleichmässigeren Zusammensetzung, dagegen aber auch wegen seiner pulverigen Beschaffenheit den Nachtheil der leichteren und grösseren Veränderlichkeit, wie schon aus der mit der Zeit immer dunkler werdenden Farbe hervorgeht. Es sollte nur in sehr ge- *Ammonium carbonic. pyroleosum.*

ringer Menge vorräthig gehalten und in sehr gut schliessenden Gefässen aufbewahrt werden.

Liquor Ammonii pyroleosi. Eine Auflösung von 1 Th. des Präparats in 5 Th. Wasser führt in der preuss. Pharmakopöe den Namen *Liquor Ammoniaci pyrooleosi,* besitzt ein spec. Gew. = 1,065—1,071 und soll die Stelle des alten *Spiritus Cornu Cervi rectificatus* vertreten, welcher durch Rectification des rohen Hirschhorngeistes gewonnen wurde. Die österreichische Pharmakopöe, welche das feste Präparat nicht aufgenommen hat, ist in Betreff des flüssigen der alten Sitte treu geblieben. — Die Güte des festen und flüssigen Präparats ergiebt sich bei dem zweiten zunächst aus dem spec. Gewichte, bei beiden aus dem vollständigen Verschwinden beim Erhitzen auf Platinblech und dem Nichtgetrübtwerden durch Silber- und Barytlösung nach dem Zusatz von verdünnter Salpetersäure in merklichem Ueberschusse.

3. Essigsaures Ammoniumoxyd.

(*Ammonium aceticum.*)

Ammonium aceticum. § 208. Das trockene essigsaure Ammoniumoxyd, $= \mathrm{AmO\,AcO^3}$, wird erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas in Essigsäurehydrat. Als Arzneimittel wird es nur in flüssiger Form angewandt und wird bereitet durch Neutralisation von concentrirtem Essig mit Aetzammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniumoxyd, was im ersten Falle unter Freiwerden von Wärme, im zweiten unter Bindung von Wärme (Kälte) vor sich geht, und Verdünnen des auf die Normaltemperatur ($17\frac{1}{2}\,^0$ C.) gebrachten, neutralen Productes mit destillirtem Wasser bis zum gesetzlich erforderten spec. Gewichte. Das Präparat der preuss. Pharmakopöe führt den Namen *Liquor Ammoniaci acetici,* soll ein spec. Gew. = 1,035 besitzen und enthält zwischen 14 und 15 % festes Salz. In der österreichischen Pharmakopöe von 1854 sind zwei Präparate aufgenommen, ein stärkeres (*Ammonium aceticum solutum concentratum s. Liquor Ammonii acetici concentratus*) mit einem spec. Gew. = 1,05, und ein schwächeres (*Ammonium aceticum solutum dilutum s. Liquor Ammonii acetici dilutus, Spiritus Mindereri Antiq.*) mit einem spec. Gew. = 1,01, durch Vermischen von 1 Th. des ersteren mit 4 Th. destillirtem Wasser bereitet.

Prüfung auf Reinheit. Die Aechtheit und Güte des Präparats ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Aetzkaliflüssigkeit, Eisenchloridlösung, Wärme, Reagenspapier, Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytsalzlösung:

a) Aetzkaliflüssigkeit: Beim Erhitzen einer Probe mit einem Zusatz von diesem Reagens wird ein starker Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar.

b) Eisenchloridflüssigkeit: Eine Probe mit einigen Tropfen officineller Eisenchloridlösung versetzt, färbt sich roth.

c) Wärme: Eine kleine Probe auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt, muss ohne allen Rückstand verdunsten.

d) Reagenspapier: Blaues und rothes Lackmuspapier dürfen dadurch im ersten Momente nicht verändert werden.

e) Schwefelwasserstoff: Man vermischt in einem Probircylinder eine halbe Unze von dem Präparate mit eben so viel gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Fällung noch Färbung eintreten.

f) Salpetersaures Silberoxyd: Man versetzt in einem Probircylinder eine kleine Probe mit etwas freier Salpetersäure und fügt dann einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds hinzu — es darf keine Trübung eintreten.

g) Salpetersaurer Baryt: Man verfährt wie im Vorhergehenden — es darf auch hier keine Trübung sich zeigen.

4. Bernsteinsaures Ammoniumoxyd.

(*Ammonium succinicum.*)

§ 209. Das reine feste bernsteinsaure Ammoniumoxyd = $AmO\,SuO^3$ ist nicht officinell, sondern eine mit empyreumatischem Thier- und Bernsteinöl angeschwängerte Lösung desselben, welche ehemals den Namen *Spiritus s. Liquor Cornu Cervi succinatus* führte. Diese wird bereitet durch Neutralisation einer Lösung von mit Bernsteinöl durchdrungener Bernsteinsäure mit brenzöligem, anderthalb-kohlensaurem Ammoniumoxyd (*Ph. Bor.*), oder durch Neutralisation von flüssigem, brenzöligem, kohlensaurem Ammoniumoxyd mit Bernsteinsäure (*Ph. Austr.*). Das Präparat der preuss. Pharmakopöe (*Liquor Ammoniaci succinici*) soll ein spec. Gew. = 1,050—1,055 haben, enthält gegen 13 % festes Salz und stellt eine klare, je nach dem Alter mehr oder weniger bräunliche Flüssigkeit dar, welche gleichzeitig nach ätherischem Thieröl und Bernsteinöl riecht. Das Präparat der österreichischen Pharmakopöe (*Ammonium succinicum pyro-oleosum*) ist um $\frac{1}{3}$ stärker und soll ein spec. Gew. = 1,08 besitzen. *Ammonium succinicum.*

Man erkennt die Echtheit des Präparats theils am Geruche, theils an den Reactionen, welche Aetzkali und verdünnte Eisenchloridflüssigkeit darin bewirken. Das erstere Reagens entwickelt nämlich Ammoniak, das zweite bringt einen voluminösen braunrothen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd hervor. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem gesetzlich erforderten spec. Gewichte, der vollkommenen Neutralität, dem Verhalten in der Wärme, ferner gegen Eisenchloridlösung, Kalkwasser, gelbes Blutlaugensalz und Silberlösung. Erkennung und Prüfung.

Prüfung des bernsteinsauren Ammoniums.

a) Wärme: Man lässt einige Tropfen auf Platinblech verdunsten und erhitzt allmälig bis zum Glühen — es darf nur ein geringer kohliger Anflug sich bilden, welcher bei fortgesetztem Glühen endlich auch verschwindet. Ein aufgetriebener kohliger oder ein unverbrennlicher Rückstand würde fremde, nicht flüchtige Einmengungen verrathen.

b) Eisenchloridlösung: Man giesst in einen Probircylinder etwas von dem zu prüfenden Präparate und tröpfelt dazu von einer verdünnten Eisenchloridlösung, welche keine freie Säure enthält, so lange, als noch Trübung stattfindet, fügt dann noch einige Tropfen von letzterer hinzu und filtrirt — das Filtrat darf nicht röthlich gefärbt erscheinen, sonst ist Essigsäure vorhanden, noch darf es nach dem Zusatz von Aetzammoniakflüssigkeit, Erwärmen und abermaligem Filtriren durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt werden, sonst enthält es eine nicht flüchtige vegetabilische Säure (Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure).

c) Kalkwasser: Man vermischt etwas von dem Präparat mit Kalkwasser — es darf keine Trübung eintreten. Eine Trübung, welche durch Essigsäure nicht verschwände, würde auf Kleesäure hinweisen.

d) Gelbes Blutlaugensalz: Man fügt zu einer kleinen Probe in einem Probircylinder einen Tropfen von der Auflösung des genannten Reagens — es darf keine Reaction auf Kupfer stattfinden.

e) Silberlösung: Man versetzt eine kleine Probe zunächst mit etwas Salpetersäure und darauf mit einigen Tropfen Silberlösung — es darf keine Fällung stattfinden, welche auf das Vorhandensein von Salmiak hinweisen würde.

5. Schwefelammonium.

(*Ammonium sulfuratum.*)

Schwefelammonium.

§ 210. Mittelbar lassen sich mehrere Verbindungen von Schwefel mit Ammonium darstellen, so das Einfach-, Zwei-, Vier- und Siebenfach-Schwefelammonium (AmS, AmS^2, AmS^4, AmS^7). Keine von diesen Verbindungen ist jedoch in reiner Form officinell, wohl aber die erstere in Verbindung mit Schwefelwasserstoff als flüssiges Ammonium-Sulfhydrat und die dritte mit Ammoniak und Wasser gemengt in der sogenannten flüchtigen Schwefelleber.

a) Ammonium-Sulfhydrat.

Das Ammonium-Sulfhydrat, oder auch wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium genannt, wird nur als wässerige Lösung (*Liquor Ammonii hydrosulfurati Ph. Bor.*) angewandt und zu diesem Zwecke durch Einleiten von Schwefel-

wasserstoffgas in officinelle Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung bereitet. Auf 1 Aequiv. Ammoniak werden 2 Aequiv. Schwefelwasserstoff absorbirt, nämlich: Ammoniumsulfhydrat.

$$NH^3 + 2HS = NH^4S, HS.$$

Es ist frischbereitet eine farblose oder fast farblose, wasserklare, nach Schwefelwasserstoff und schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, woraus Säuren ohne gleichzeitige Trübung reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickeln, nimmt aber in Berührung mit der Luft bald eine gelbe Farbe an, indem durch allmälige Oxydation des im Schwefelwasserstoff enthaltenen Wasserstoffs die Bildung einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums, welcher die gelbe Farbe eigenthümlich ist, veranlasst wird. Eine gelbliche Farbe macht übrigens das Präparat zum arzneilichen und analytischen Gebrauche nicht untauglich, nur muss in letzterem Falle darauf Rücksicht genommen werden, dass es durch Säuren nun milchig weiss getrübt wird. Die gelbe Flüssigkeit wird aber endlich auch wieder farblos, indem das entstandene Zweifach-Schwefelammonium durch weitere Sauerstoffabsorption endlich in unterschwefeligsaures Ammoniumoxyd ($AmO\,S^2O^2$) übergeht. Ein solches Präparat ist nun ganz zu verwerfen.

Dessen Anwendung als Reagens.

Das Ammonium-Sulfhydrat wird übrigens selten als Arzneimittel angewandt, dagegen häufig als Reagens, und zwar um gewisse darin lösliche saure Schwefelmetalle (die Sulfide des Antimons, Arsens und Zinns) von gleichzeitig mit diesen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen basischen Schwefelmetallen, welche davon nicht aufgenommen werden, zu trennen, ferner um Flüssigkeiten, welche durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, im Allgemeinen auf Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran zu prüfen und eventuell diese Metalle daraus niederzuschlagen.

b) Flüchtige Schwefelleber.

(*Hepar Sulfuris volatile. Liquor s. Spiritus s. Oleum Sufuris fumans Beguini.*)

Flüchtige Schwefelleber.

Dieses ehemals als Arzneimittel angewandte Präparat (*Liquor Ammonii sulfurati Ph. Bor.* Ed. III) wird folgendermaassen bereitet: 3 Theile fein gepulverter gebrannter Kalk und 1 Theil Schwefelblumen werden gut gemischt, dann 2 Theile gepulverter Salmiak zugefügt und das Gemenge in eine tubulirte Porcellanretorte, welche mit einem Netze von Eisendraht umhüllt ist und von den darin zu behandelnden Materialien bis zu $^3/_4$ gefüllt sein kann, eingetragen. Der Tubus der Retorte wird mit einem aus Bolus oder Kreide gefertigten Stöpsel luftdicht verschlossen, an die Retorte selbst eine ebenfalls tubulirte gläserne Vorlage, worin 2 Theile Wasser vorgeschlagen sind, in der Art applicirt, dass der Retortenhals bis in den Bauch der Vorlage reicht und über dem

Flüchtige Schwefelleber.

Wasser ausmündet. Die Fugen werden mit einem dicken Kitte aus Mehl, Leinmehl und Wasser, worüber ein in Bittersalzlösung getauchter Leinwandstreifen überbunden wird, luftdicht verschlossen, in den Tubus der Vorlage aber ein heberförmig gebogenes Rohr, dessen äusserer längerer Schenkel in einem etwas Wasser enthaltenden Medicinglase oberhalb der Wasserfläche ausmündet, zur Ableitung der ausgedehnten Luft und der unverdichteten Gasarten eingepasst. Nachdem Alles in dieser Weise vorgerichtet, wird unter der Retorte, welche man in einem Windofen in passender Weise mittelst eines Triangels aus starkem Eisendraht festgestellt hat, Feuer gegeben und dasselbe allmälig bis zum schwachen Glühen des Retortenbodens gesteigert. Sobald bei dieser Temperatur nichts mehr Flüssiges übergeht, lässt man den Apparat erkalten, nimmt ihn dann auseinander und giesst das Destillat, welches 3 bis 3½ Theile betragen wird, in ein Gefäss mit gut schliessendem Glasstöpsel aus, — der Rückstand in der Retorte besteht aus Calciumoxyd, Chlorcalcium, Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk, das Destillat selbst aber aus einer Auflösung von Aetzammoniak und Zweifach-Schwefelammonium in dem bei der Operation selbst gebildeten und dem vorgeschlagenen Wasser, denn auch dann, wenn kein Wasser vorgeschlagen wird, ist das Destillat flüssig, nur ist aber in solchem Falle bei der Operation eine besonders starke Abkühlung der Vorlage nothwendig. Der

Vorgang bei der Bereitung.

Vorgang dürfte demnach in seinem Endresultate folgender Gleichung entsprechen:

$$3NH^4Cl + 5CaO + 6S =$$
$$3CaCl + CaS + CaOSO^3 + (2NH^4S^2, NH^3, HO).$$

Das Präparat bildet eine orangerothe Flüssigkeit, welche an der Luft schwach raucht, viel stärker aber, wenn es ohne Vorschlag von Wasser bereitet wurde, und durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riecht. Es ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit Aether. Mit der dreifachen Menge Weingeist verdünnt, stellt es den *Liquor antipodagricus s. Tinctura Sulfuris volatilis Hoffmanni* dar.

6. Chlorammonium.

NH^4Cl oder $AmCl = 53{,}5$.

(*Ammonium chloratum Ph. Austr., Ammoniacum hydrochloratum Ph. Bor., Ammoniacum muriaticum.*)

Salmiak.

§ 211. Das Chlorammonium, *Chloretum ammonicum*, gewöhnlich Salmiak, *Sal Ammoniacum*, genannt, wird in eigenen Fabriken aus den bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gewonnenen alkalischen Producten auf verschiedene Weise dargestellt (vgl. S. 315) und in Form von losen, kleinen Krystallen oder sublimirten Broten in den Handel gebracht. Zum medicinischen Gebrauche darf nur der vollkom-

men weisse sublimirte Salmiak angewandt werden, denn dieser ist vollkommen rein. Da er sich jedoch wegen seiner grossen Zähigkeit nur sehr schwierig pulvern lässt, besonders da hierzu metallene Mörser nicht benutzt werden dürfen, so löst man ihn in kochendem reinen Wasser auf und lässt durch Erkalten krystallisiren, wo er dann gewöhnlich in kleinen biegsamen, federigen Krystallen, welche aus kleinen aneinandergereiheten Octaëdern bestehen, anschiesst. In pharmaceutischen Laboratorien geschieht die Auflösung am besten in einem etwas flachen Porcellankessel, welchen man in einer Sandkapelle oder in einem Dampfbade erwärmt. Man giesst soviel reines heisses Wasser in den Kessel, dass ein in dessen Mündung gestellter porcellanener Durchschlag 1—2 Zoll in das Wasser taucht, und füllt nun letzteren mit reinen, nussgrossen Stücken von dem Salmiak, welche man durch neue ersetzt in dem Maasse, als sie aufgelöst werden. Sobald eine Auflösung nicht weiter stattfindet, nimmt man den Durchschlag heraus, lässt abtropfen, stellt ihn in einer Schaale bei Seite und lässt den Kessel nebst Inhalt an einem kühlen Orte ruhig erkalten. Nach 12 Stunden wird die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen, letztere in einem grossen conischen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose verschlossen wird, gesammelt, die Flüssigkeit in den Kessel zurückgegeben, der Durchschlag von Neuem aufgesetzt, wenn nothwendig, etwas frisches Wasser zugefügt und wie im Vorhergehenden fortgefahren, bis aller zur Auflösung bestimmte Salmiak verbraucht ist. Die letzte Mutterlauge wird dann für sich verdampfen gelassen oder bis zu dem spec. Gew. von 1,06 verdünnt und als *Solutio Ammonii chlorati*, welche in 5 Theilen 1 Th. Salmiak enthält, zum Recepturgebrauche aufbewahrt oder auch zur Bereitung von Salmiakgeist verwandt. Die gesammten Krystalle werden nach vollständigem Abtropfen in Spahnsieben über Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. — Zum Salmiakgeiste kann natürlicherweise der minder weisse Salmiak, wofern derselbe nur frei von Empyreuma ist, verwandt und derselbe zu diesem Zwecke unbedenklich in einem eisernen Mörser zerkleinert werden.

Krystallisirter Salmiak.

Eigenschaften des Salmiaks.

Der reine Salmiak ist luftbeständig, farb- und geruchlos, schmeckt scharf und stechend salzig, verdampft in mässig hoher Temperatur vollständig und unzersetzt. Die Dämpfe verdichten sich zu einem lockeren Pulver, den sogenannten Salmiakblumen, wenn das Sublimirgefäss geräumig ist, oder zu einem faserig-krystallinischen, gleichsam geschmolzenen Kuchen, wenn das Sublimirgefäss kleiner, die Temperatur in demselben daher höher ist. Es löst sich in 3—4 Theilen kaltem und fast gleichviel kochendem Wasser, auch etwas in Weingeist, besteht in 100 Th. aus 33,89 Ammonium und 66,11 Chlor, oder wenn es als chlorwasserstoffsaures Ammoniak betrachtet wird, aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Chlorwasserstoffsäure. Die wässerige Lösung ist farb- und

geruchlos, schmeckt dem festen Salze ähnlich, röthet Lackmuspapier, zeigt das den Ammoniumsalzen und Chlormetallen im Allgemeinen eigenthümliche Verhalten und darf demnach nicht gemeinschaftlich mit säurefreien, kohlensauren und geschwefelten Alkalien, mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzen verordnet werden.

Erkennung und Prüfung des Salmiaks.

Man erkennt den Salmiak als solchen an der Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, der Löslichkeit in Wasser und dem starken ammoniakalischen Geruche beim Erwärmen dieser Lösung mit etwas Aetzkaliflüssigkeit. — Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten in der Wärme, gegen Wasser, Schwefelwasserstoff und salpetersauren Baryt.

a) Wärme: man erhitzt etwas davon auf Platinblech über der Weingeistlampe, — es muss ohne allen Rückstand verdampfen.

b) Wasser: man übergiesst in einem Probecylinder eine kleine Probe mit der 4- bis 6fachen Menge destillirten Wassers und schüttelt, — es muss ohne allen Rückstand zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen.

c) Schwefelwasserstoff: die vorhergehende Lösung wird mit der doppelten Menge guten Schwefelwasserstoffwassers gemischt, — es darf weder vor noch nach dem Zusatze von etwas reinem Salmiakgeist irgend eine Färbung oder Trübung eintreten.

d) Salpetersaurer Baryt: eine kleine Probe von der wässerigen Lösung wird mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts versetzt, — die Mischung darf nicht trübe erscheinen.

7. Iodammonium.

(*Ammonium iodatum.*)

Iodammonium.

§ 212. Man bereitet das Iodammonium am leichtesten mittelst flüssigen Ammonium-Sulfhydrats und Iod. Man nimmt eine beliebige Menge von ersterem, trägt Iod in kleinen Portionen ein, so lange es unter Umschütteln aufgelöst wird, ohne die Flüssigkeit zu färben. Sobald eine röthlichbraune Färbung sich zeigt, hört man mit dem Eintragen des Iods auf, fügt dagegen etwas Schwefelammoniumflüssigkeit zu, und zwar soviel, als gerade nothwendig ist, um die Färbung verschwinden zu machen, und filtrirt von dem abgeschiedenen Schwefel ab. Das klare Filtrat wird mit Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, dann unter Umrühren bis zur Trockene verdunstet und der trockene Rückstand in einem luftdicht schliessenden Gefässe aufbewahrt. — Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, in Wasser und Weingeist leicht löslich, an der Luft zerfliessend und sich gelb färbend. Es wird in der Photographie benutzt.

Ganz in ähnlicher Weise kann das Bromammonium (*Ammonium bromatum*) dargestellt werden.

Gepaarte Ammoniakverbindungen.

§ 213. Gleichwie viele Säuren die Fähigkeit haben, sich mit gewissen neutralen oder auch sauren Substanzen im Momente, als diese sich bilden, zu verbinden, dabei aber das Vermögen, Basen zu neutralisiren, beizubehalten, jedoch unter eigenthümlicher Modification der Eigenschaften der dadurch entstehenden Salze, so auch in entgegengesetzter Art das Ammoniak. So finden sich unter den Producten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, wobei neben Ammoniak auch mannigfache Kohlenwasserstoffverbindungen sich erzeugen, mannigfache alkalische Substanzen vor, welche in ihrem chemischen Verhalten dem Ammoniak so durchaus ähnlich sind, dass man nicht umhin kann, sie als aus Ammoniak mit einem derartigen Kohlenwasserstoff gepaart bestehend zu betrachten. Nicht wenig wird diese Ansicht noch dadurch unterstützt, dass es auch in neuerer Zeit vielfach gelungen ist, Körper dieser Art künstlich mittelst Ammoniaks zu erzeugen, so das Thiosinammin oder Rhodallin durch Einwirkung von Ammoniak auf flüchtiges Senföl, das Urenin (Harnstoff) durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyansäure, das Methylin (Methylamin) und das Dimethylin (Aethylamin) durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyl- und Aethyliodür, u. v. a. Die Zahl der bis jetzt bekannten, mit alkalischen Eigenschaften begabten, gepaarten Ammoniakverbindungen ist sehr gross. Sie werden im Allgemeinen mit dem Namen **Alkaloide** oder **organische Basen** bezeichnet. Es kommen deren sowohl im Thier-, als auch, und zwar ganz besonders häufig, im Pflanzenkörper fertig gebildet vor, und zwar sind es unter den Pflanzen besonders diejenigen oder deren Theile, welche durch eine kräftige arzneiliche Wirksamkeit sich auszeichnen, in denen solche Alkaloide enthalten sind und sich als die hauptsächlichen Träger dieser arzneilichen Wirksamkeit kundgeben, so das Morphin, das Chinin, das Strychnin und Coniin. Die organischen Basen gehören daher auch zu den geschätztesten Arzneimitteln und sind zur Erzielung constanter Heilwirkungen viel geeigneter als die rohen Materialien, deren Gehalt an diesen wirksamen Bestandtheilen sehr grossen Schwankungen unterworfen ist.

Vorkommen und Entstehung der organischen Stickstoffbasen.

Die natürlichen organischen Basen sind theils ölartig flüssig und verdampfbar (Coniin, Nicotin), theils fest, krystallisirbar und nicht verdampfbar (die Alkaloide aus dem Opium, den Chinarinden, den Strychnaceen, den Solaneen und die von Thieren abstammenden), oder unkrystallinisch (Emetin, Aconitin, Digitalin). Sie sind im reinen Zustande mehrentheils farblos (eine Ausnahme macht z. B. das gelbe Berberin), geruchlos, mit Ausnahme der flüchtigen, schmecken meistens bitter, einige brennend scharf (Veratrin), von den künstlich dargestellten mehrere scharf alkalisch:

Deren allgemeine Eigenschaften.

Allgemeine chemische Verhältnisse der Alkaloide.

beim Erhitzen an der Luft sind sie ohne Rückstand verbrennlich. Sie sind mehrentheils in Wasser wenig löslich, ohne Ausnahme löslich in Weingeist von 85 %, nicht immer löslich in wasserfreiem Weingeist (Strychnin), Aether (Cinchonin, Morphin), zuweilen löslich in alkalischen Flüssigkeiten (Morphin). Durch concentrirte Mineralsäuren, besonders Schwefel- und Salpetersäure, werden viele unter eigenthümlichen Färbungen zersetzt, von verdünnten Säuren aber unzersetzt und in reichlicher Menge gelöst und diese dadurch mehr oder weniger vollständig neutralisirt. Die Salze der Alkaloide sind mehrentheils krystallisirbar, in Wasser löslich, werden durch säurefreie und kohlensaure Alkalien zersetzt, mehrentheils durch Quecksilberchlorid, iodhaltiges Iodkalium, Gerbstoff und Platinchlorid gefällt. Der durch Platinchlorid erzeugte Niederschlag ist eine dem Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) entsprechende Verbindung, deren Bildung und Zusammensetzung gewöhnlich als Basis zur Bestimmung der Aequivalentzahl der verschiedenen Alkaloide benutzt wird.

Die Art der Gewinnung der Pflanzenalkaloide ist verschieden je nach ihren besonderen Eigenthümlichkeiten. Die flüchtigen werden gewöhnlich durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Alkali und Wasser, Neutralisiren des alkalischen Destillats mit einer Säure, Abdampfen und abermaliges Destilliren des salzigen Rückstandes mit Kalilösung gewonnen. Behufs der Gewinnung der nicht flüchtigen werden die Pflanzentheile mit Wasser allein oder mit säurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug wird durch Verdunsten eingeengt, sodann mit Magnesia oder Kalk gefällt, wenn nämlich das betreffende Alkaloid in Wasser wenig löslich ist, der Niederschlag mit Weingeist ausgekocht und letzterer endlich abdestillirt.

Deren Zusammensetzung.

§ 214. Sämmtliche Alkaloide sind reich an Kohlenstoff (gewöhnlich $^2/_3$ bis $^3/_4$ vom Ganzen) und Wasserstoff, aber arm an Sauerstoff, manche sind sogar sauerstofffrei (die flüssigen), doch sind in den neutralen Verbindungen, welche auch diese mit Sauerstoffsäuren eingehen, gleichwie in den mittelst Ammoniaks und wasserhaltiger Sauerstoffsäuren hervorgebrachten Salzen, die Elemente von 1 Aeq. Wasser enthalten, welche ohne Zerstörung der Verbindung nicht daraus entfernt werden können. Sie sind ausserdem sämmtlich stickstoffhaltig, und zwar ist der Stickstoffgehalt in derjenigen Gewichtsmenge von irgend einem Alkaloid, welche in Betreff der neutralisirenden Wirksamkeit gleichwerthig ist einem Aeq. Ammoniak (NH^3), niemals geringer als in diesem, meistens eben so gross, seltener grösser. Nach der oben gegebenen Anschauungsweise lässt sich die nähere Zusammensetzung der organischen Basen durch die allgemeine Formel XAk ausdrücken, worin X den mit Ammoniak ($Ak = NH^3$) gepaarten organischen Körper bezeichnet. In Berührung mit Wasser und Säure verwandelt sich Ak in AmO ($= NH^4O$), und es entsteht

Allgemeine Zusammensetzung der Alkaloide.

ein Salz, dessen Formel ist XAmOS, wo S irgend eine Sauerstoffsäure bedeutet. X kann sein C^nH^n (wie im Coniin, Nicotin, Anilin, Leukolin, Picolin und den Alkaloiden der Methylingruppe), oder $C^nH^nO^n$ (wie im Morphin, Chinin, Cinchonin), oder auch $C^nH^nN^nO^n$ (wie im Urenin oder Harnstoff, im Strychnin und Brucin). So ist wasserleeres

Coniin	$= C^{16}H^{12}Ak$	= con Ak
Nicotin	$= C^{10}H^4 Ak$	= nic Ak
Anilin	$= C^{12}H^4 Ak$	= anl Ak
Leukolin	$= C^{18}H^7 Ak$	= lkl Ak
Morphin	$= C^{34}H^{17}O^6 Ak$	= mph Ak
Chinin	$= C^{20}H^9O^2 Ak$	= ch Ak
Cinchonin	$= C^{20}H^9O Ak$	= cin Ak
Strychnin	$= C^{44}H^{21}NO^4Ak$	= str Ak
Brucin	$= C^{46}H^{23}NO^4Ak$	= br Ak
Urenin	$= C^2HNO^2 Ak$	= ur Ak

wofür man auch die kürzere empirische Bezeichnungsweise $\overset{+}{M}ph$, $\overset{+}{C}h$, $\overset{+}{C}in$ u. s. w. gebraucht.

Die darin enthaltenen Paarlinge haben nicht selten eine sehr complexe Zusammensetzung.

Der Paarling des Ammoniaks in den Alkaloiden ist übrigens in sehr vielen Fällen gewiss selbst wieder ein gepaarter Körper und zwar ein Paarling erster, zweiter oder auch dritter Ordnung. In der That ist es auch in neuerer Zeit vielfach gelungen, sowohl natürlichen, als auch auf künstlichem Wege erzeugten Alkaloiden 1 oder 2 Aequiv. von einem anderweitigen organischen Radicale, z. B. Methyl und Aethyl, einzuverleiben und hierdurch organische Basen von noch complexerer Zusammensetzung zu erzeugen. Die Iodverbindungen der Aetherradicale haben sich zur Hervorbringung solcher Verbindungen besonders passend gezeigt. Umgekehrt können aber auch sehr complexe Alkaloide in weniger complexe zurückgeführt werden, so das Berberin ($C^{42}H^{15}O^9$, Ak), welches bei der Destillation mit Kalkmilch zu Chinolin ($C^{18}H^7$, Ak) wird. Von manchen mit kaum wahrnehmbaren alkalischen Eigenschaften begabten Alkaloiden ist es sehr wahrscheinlich, dass sie Verbindungen sind von weniger zusammengesetzten Alkaloiden mit organischen Paarlingen von saurer Wirksamkeit, durch welche die alkalischen Eigenschaften der ersteren so sehr verlarvt werden, dass die Verbindung einem neutralen Körper ähnlich oder fast ähnlich sich verhält, so z. B. das Piperin ($= C^{70}H^{37}N^2O^{10}$), welches kaum basische Eigenschaften zeigt, aber mit Natronkalk gemengt auf 150° erhitzt in das stark basische Picolin ($C^{12}H^7N$), einen der alkalischen Gemengtheile des Steinkohlentheeröls, und die mit sauren Eigenschaften begabte Verbindung $C^{58}H^{30}NO^{10}$, deren weitere rationelle Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist, zerfällt. Aehnlich verhält es sich mit dem Kaffeïn (auch Theïn und Guaranin genannt =

$C^{16}H^{10}N^4O^4$), dem Theobromin ($C^{14}H^8N^4O^4$) und Narcotin oder Opian ($C^{46}H^{25}NO^{14}$), wie aus den in neuerer Zeit näher studirten merkwürdigen Verwandlungen hervorgeht, welche die genannten Körper unter dem Einflusse chemischer Agentien erleiden und deren nähere Erörterung einen sehr umfangreichen Abschnitt der organischen Chemie ausmacht.

Substitution von Wasserstoff in den Alkaloiden.

§ 215. Viele Alkaloide bieten endlich noch die merkwürdige Erscheinung dar, welche man mit dem Namen Substitution bezeichnet und wovon bei den Aetheren und vielen organischen Säuren mehrere interessante Beispiele erwähnt worden sind (S. 253). Sie gestatten nämlich in dem Paarlinge einen Austausch von Wasserstoff gegen Chlor, Brom, Iod und Untersalpetersäure ($X = NO^4$), welcher sich bald auf 1, bald auf 2 und 3 Aeq. erstreckt, ohne, wie es scheint, wesentliche Veränderungen in den allgemeinen Eigenthümlichkeiten der betreffenden Körper nach sich zu ziehen; so hat man z. B. Chlor- und Bromsubstitute des Cinchonins und des Strychnins dargestellt, deren Salze einen bemerkenswerthen Isomorphismus zeigen mit den entsprechenden Salzen des unveränderten Alkaloids. So ist

Cinchonin $C^{20}H^9O, Ak$

Chlorcinchonin $C^{20}{}^{H^8}_{Cl}O, Ak$

Dichlorcinchonin $C^{20}{}^{H^7}_{Cl^2}O, Ak$

Bromcinchonin $C^{20}{}^{H^8}_{Br}O, Ak$

Dibromcinchonin $C^{20}{}^{H^7}_{Br^2}O, Ak.$

Einfache Stickstoffbasen nach Hoffmann.

§ 216. Die Lehre von den substituirten Verbindungen ist übrigens von mehreren Seiten auch auf die stickstoffhaltigen organischen Basen selbst übertragen worden; so ist z. B. die von Hoffmann in London aufgestellte Theorie von der rationellen Zusammensetzung dieser Substanzen wesentlich darauf basirt. Hoffmann bezeichnet die stickstoffhaltigen organischen Basen im Allgemeinen mit dem Namen Stickstoffbasen, und theilt dieselben in zwei Hauptgruppen, in einfache und gepaarte Stickstoffbasen. Zu den ersteren gehören nach ihm alle organischen Basen, welche in ihren einfachsten Formen ausser Stickstoff nur noch Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten — so die Methyline, das Coniin, Nicotin, Anilin, Leukolin, Picolin — und sich als Ammoniak und beziehentlich als Ammonium betrachten lassen, worin 1, 2, 3 oder 4 Aequiv. Wasserstoff durch 1, 2, 3 oder 4 Aeq. eines und desselben oder verschiedener Kohlenwasserstoffe (Hydrocarbyle) substituirt sind. Die ersteren sind Amidbasen, die zweiten Imidbasen, die dritten Nitrilbasen, die vierten endlich Ammoniumbasen genannt worden.

a) Amidbasen.

Formel nach Hoffmann,		nach Berzelius (Svanberg).	
Methylamin oder Methylamidin	$= N\left\{\begin{matrix}H^2\\C^2H^3\end{matrix}\right.$	C^2H^2, Ak	Methylin oder Methylen-Ammoniak.

Amidbasen.

Formel nach Hoffmann,		nach Berzelius (Svanberg).
Aethylamin oder Aethylamidin	$=N\begin{cases}H^2\\C^4H^5\end{cases}\cdots 2C^2H^2, Ak$	Dimethylin oder Dimethylen-Ammoniak
Propylamin oder Propylamidin	$=N\begin{cases}H^2\\C^6H^7\end{cases}\cdots 3C^2H^2, Ak$	Trimethylin oder Trimethylen-Ammoniak
Petinin (fälschlich: Butylammin) oder Valylamidin	$=N\begin{cases}H^2\\C^8H^9\end{cases}\cdots 4C^2H^2, Ak$	Tetramethylin oder Tetramethylen-Ammoniak
Amylamin oder Amylamidin	$=N\begin{cases}H^2\\C^{10}H^{11}\end{cases}\cdots 5C^2H^2, Ak$	Pentamethylin oder Pentamethylen-Amm.
Nicotin	$=N\begin{cases}H^2\\C^{10}H^5\end{cases}\cdots C^{10}H^4, Ak$	Nicotin-Ammoniak
Anilin oder Phenylamidin	$=N\begin{cases}H^2\\C^{12}H^5\end{cases}\cdots C^{12}H^4, Ak$	Anil-Ammoniak
Leukolin oder Chinolin	$=N\begin{cases}H^2\\C^{18}H^6\end{cases}\cdots C^{18}H^5, Ak$	Leukol-Ammoniak.

b) Imidbasen.

Imidbasen.

Dimethylamin oder Methylimidin	$=N\begin{cases}H\\2C^2H^3\end{cases}\cdots 2C^2H^2, Ak$	Dimethylin*) oder Dimethylen-Ammon.
Methyl-Aethylamin oder Methyl-Aethylimidin	$=N\begin{cases}H\\C^2H^3\\C^4H^5\end{cases}\cdots 3C^2H^2, Ak$	Trimethylin*) oder Tetramethylen-Ammoniak
Picolin	$=N\begin{cases}H\\2C^6H^3\end{cases}\cdots C^{12}H^4, Ak$	Picolin-Ammoniak (mit Anilin-Ammoniak isomer)
Coniin oder Butyrylimidin	$=N\begin{cases}H\\2C^8H^7\end{cases}\cdots C^{16}H^{12}, Ak$	Coniin-Ammoniak
Methylanilin oder Methylanilimidin	$=N\begin{cases}H\\C^2H^3\\C^{12}H^5\end{cases}\cdots C^{14}H^6, Ak$	Toluidin-Ammoniak
Amylanilin oder Amylanilimidin	$=N\begin{cases}H\\C^{10}H^{11}\\C^{12}H^5\end{cases}\cdots \begin{matrix}C^{12}H^4\\5C^2H^2\end{matrix}, Ak$	Anilopentamethylin oder Anilopentamethylen-Ammoniak.

c) Nitrilbasen.

Nitrilbasen.

Trimethylamin oder Methylnitrilin	$=N\{3C^2H^3\cdots 3C^2H^2, Ak$	Trimethylin oder Trimethylen-Ammon.
Triäthylamin oder Aethylnitrilin	$=N\{3C^4H^5\cdots 6C^2H^2, Ak$	Hexamethylin oder Hexamethylen-Ammon.
Methyl-Aethylanilin oder Methyl-Aethyl-Anilonitrilin	$=N\begin{cases}C^2H^3\\C^4H^5\\C^{12}H^5\end{cases}\cdots \begin{matrix}C^{12}H^4\\3C^2H^2\end{matrix}, Ak$	Anilo-Trimethylin oder Anilotrimethylen-Ammoniak
Aethyl-Amyl-Anilin oder Aethamylanilonitrilin	$=N\begin{cases}C^4H^5\\C^{10}H^{11}\\C^{12}H^5\end{cases}\cdots \begin{matrix}C^{12}H^4\\4C^2H^2\end{matrix}, Ak$	Anilo-Tetramethylin oder Amylotetramethylen-Ammoniak

*) Diese Combinationen kommen auch unter den Amidbasen, die zweite ausserdem noch unter den Nitrilbasen vor; sie verhalten sich, von der Berzelius'schen Anschauungsweise ausgehend, zu einander wie Weinsäure und Traubensäure, und wir kennen nicht den Grund ihrer Verschiedenheit. Nach der Hoffmann'schen Theorie ist dagegen die Verschiedenheit in der abweichenden näheren Zusammensetzung begründet; sie verhalten sich zu einander, wie essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd (S. 82).

Formel nach Hoffmann,		nach Berzelius (Svanberg).
Diamyl-Anilin oder Diamylanilonitrilin	$=N\left\{\begin{matrix}2C^{10}H^{11} & C^{12}H^{4}\\ C^{12}H^{5} & \cdot\cdot 10C^{2}H^{2},\end{matrix}\right. Ak$	Anilo-Dekamethylin oder Anilo-Dekamethylen-Ammoniak.

d) Ammoniumbasen.

Ammonium basen.

Methylotriäthyl-Ammonium	$=N\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{3}\\ 3C^{4}H^{5}\cdots 7C^{2}H^{2},\end{matrix}\right. Am$	Heptakismethylen-Ammonium
Tetraäthyl-Ammonium	$=N\left\{4C^{4}H^{5}\ldots 8C^{2}H^{2}, Am\right.$	Oktakismethylen-Ammonium
Amylotriäthyl-Ammonium	$=N\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\ 3C^{4}H^{5}\cdot\cdot 11C^{2}H^{2},\end{matrix}\right. Am$	Endekakismethylen-Ammonium
Tetramyl-Ammonium	$=N\left\{4C^{10}H^{11}.20C^{2}H^{2}, Am\right.$	Eikosakismethylen-Ammonium
Tetramethyl-Ammonium	$=N\left\{4C^{2}H^{3}\ldots 4C^{2}H^{2}, Am\right.$	Tetrakismethylen-Ammonium
Anyltriäthyl-Ammonium	$=N\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5} & C^{12}H^{4}\\ 3C^{4}H^{5} & \cdots 6C^{2}H^{2},\end{matrix}\right. Am$	Anilohexakismethylen-Ammonium.

Die dem Ammoniumoxyd entsprechenden Oxyde der Radicale der vorstehenden Untergruppe lassen sich ohne Zersetzung nicht verflüchtigen, sondern werden beim Erhitzen in Nitrilbasen, Wasser und Methylengas zersetzt, so liefert z. B. das Methylotriäthyl-Ammoniumoxyd $\left[N\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{3}\\ 3C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\}O\right]$ Wasser (HO), Methylen (C^2H^2) und Aethylnitrilin ($N,3C^4H^5$). Es ist aber diese Nichtflüchtigkeit der Substitute des Ammoniumoxyds deshalb von besonderem Interesse, weil dieselben aus den flüchtigen Nitrilbasen erzeugt werden und weil auf diese Weise ein Weg gebahnt scheint zu der künstlichen Darstellung nicht flüchtiger Pflanzenbasen, von denen, wie jetzt schon bekannt, manche beim Erhitzen für sich allein oder mit Kalihydrat flüchtige Basen liefern, so das Leukolin oder Chinolin, welches aus Chinin, Cinchonin, Strychnin und Berberin erhalten werden kann, ebenso das Methylin (Methylamin) aus Morphin und Kaffein.

Gepaarte Stickstoffbasen nach Hoffmann.

Als gepaarte Stickstoffbasen bezeichnet Hoffmann die Alkaloide, in welchen entweder unverändertes Ammoniak (NH^3 oder Ak) oder Ammoniak mit substituirtem Wasserstoff mit einem Paarling erster, zweiter oder dritter Ordnung verbunden ist; als zu den ersteren gehörig gelten ihm die festen Pflanzenbasen mit stark ausgeprägtem basischem Charakter (die Alkaloide aus dem Opium, den Chinarinden, den Strychnaceen), ferner die Thierbasen (Urenin oder Harnstoff, Guanin, Kreatin, Sarkosin), die mittelst Senföls (Thiosinammin, Sinammin, Senapolin vgl. S. 215), mittelst Bittermandelöls (Lophin, Amarin), mittelst Ammoniumrhodanürs (Melamin, Ammelin, Ammelid) und mittelst Aldehyd-Ammoniaks (Thialdin, Selenaldin, Carbothialdin, Alanin u. a.) künstlich erzeugten Basen; zu den letzteren sollen gehören das Kaffein, Theobromin, Narkotin und die complexen Harnstoffe.

Aehnlich wie einfaches Ammoniak können auch einfache und gepaarte Stickstoffbasen die Entstehung von Amiden veranlassen. So giebt oxalsaures Anilin = $C^{12}H^4AmO, C^2O^3$, Oxalanilid, dem ein Carbanilid, Benzanilid u. s. w. entsprechen. Ebenso giebt schwefelsaures Morphin durch Erhitzen bis 160° Sulfomorphid, d. i. schwefelsaures Morphin *minus* zwei Aequiv. Wasserelemente, woraus jedoch das Morphin nicht wieder regenerirt werden kann.

An die Stickstoffbasen können die Seite 257 erwähnten basischen phosphor- und metallhaltigen organischen Verbindungen angereiht wer-

den, insofern dieselben sich betrachten lassen als Imid-, Amid-, Ammoniak- und Ammoniumbasen, in welchen der Stickstoff durch Phosphor (Phosphorbasen), durch Arsen (Arsenbasen), durch Antimon (Antimonbasen) u. s. w. substituirt ist. Es ist in neuester Zeit Cahours und A. W. Hoffmann gelungen, die von P. Thénard nur angedeuteten Phosphorbasen rein darzustellen durch Wechselzersetzung von Phosphorchlorür, PCl^3, mit Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl, nach der Gleichung $PCl^3 + 3(C^nH^{n+1}, Zn) = 3ZnCl + P(C^nH^{n+1})^3$. Sie bilden mit Säuren krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze, und ihre Platindoppelsalze sind orangegelb, leicht löslich und krystallisirbar. Phosphorbasen.

Pharmaceutisch wichtige stickstoffhaltige organische Basen sind folgende:

1. Opium-Alkaloide.

§ 217. Opium nennt man den aus den verletzten Samenkapseln des Mohns ausgeflossenen und an der Luft eingetrockneten Milchsaft. Es ist reich an gepaarten Stickstoffbasen; man kennt deren zur Zeit sieben, nämlich Morphin, Codeïn, Papaverin, Opianin, Thebaïn (Paramorphin), Narceïn (Pseudomorphin) und Narkotin (Opian oder Derosne's Salz), welche jedoch bis auf Morphin, Codein und Narcotin nicht in jeder Opiumsorte gleichzeitig vorzukommen scheinen. Ausserdem finden sich noch zwei andere krystallisirbare Substanzen darin vor, welche gegen Säuren indifferent sich verhalten, auch stickstofffrei sind, nämlich Porphyroxin (Opin) und Meconin. Der erstere Name bezieht sich auf die Eigenschaft des damit bezeichneten Körpers, durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren roth zu werden. Opium-Alkaloide.

a) Morphin.

(*Morphium.*)

§ 218. Morphin ist bei weitem die wichstigste unter den Opiumbasen, und zwar sowohl rücksichtlich der vorherrschenden Menge, als auch bezüglich der arzneilichen Wirksamkeit, denn es ist der hauptsächlichste Träger der Arzneiwirkung des Opiums. Letzteres enthält davon in 1 Pfund 1—3 Loth; es ist darin zum Theil mit Schwefelsäure, zum Theil mit einer eigenthümlichen organischen Säure, Meconsäure, verbunden enthalten. Behufs der Gewinnung kann man am einfachsten folgendermaassen verfahren. Morphin.

Eine beliebige Menge Opium wird grob zerkleinert und dreimal mit der vierfachen Menge destillirten Wassers kalt ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden filtrit und das Filtrat im Wasserbade zur Trockene verdunstet. Der trockene Rückstand wird mit starkem Weingeist aufgenommen, die Lösung filtrit, darauf mit gleichviel Wasser vermischst und abermals filtrirt.

Bereitung des Morphins.

Das Filtrat wird bis zur alkalischen Reaction mit Salmiakgeist versetzt und die Mischung bedeckt durch mehrere Tage bei Seite gestellt. Das Morphin, welches in schwachem Weingeist sehr wenig löslich ist, krystallisirt fast vollständig heraus. Die Krystalle werden in einem Filter gesammelt, mit schwachen Weingeist ausgesüsst und getrocknet. Erforderlichenfalls können sie durch Auflösen in siedendem starken Weingeist und Umkrystallisiren noch vollständiger gereinigt werden.

Dessen Eigenschaften

Das reine Morphin erscheint als weisse, glänzende, durchsichtige, rechtwinklige Säule, oder als kleine spiessige Krystalle, oder endlich als krystallinisches Pulver, ist luftbeständig, farb- und geruchlos. Längere Zeit bis 110° C. erwärmt, werden die Krystalle trübe und undurchsichtig, indem sie 6 % Krystallwasser verlieren. Für sich auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt es, zersetzt sich, stösst entzündliche Dämpfe aus und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Es ist in Wasser, Aether und Chloroform äusserst wenig löslich, löslich in 90 kaltem und 30 siedendem Weingeist von 90 %. Sehr reichlich wird es dagegen von verdünnten Säuren, welche dadurch neutralisirt werden, aufgenommen. Lösungen von säurefreien, fixen Alkalien nehmen es ebenfalls in reichlicher Menge auf, weniger dagegen Aetzammoniakflüssigkeit. In einem Probircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und im Wasserbade gelinde erwärmt, wird es aufgelösst zu einer Anfangs grünlichen, dann braunen, endlich weinrothen Flüssigkeit, welche beim Zusatz von aufgelöstem chromsauren Kali nicht blau wird, sich auch beim Verdünnen mit Wasser nicht entfärbt. Concentrirte Salpetersäure giebt mit Morphin Anfangs eine safrangelbe, dann hyazinthrothe Lösung, welche mit Wasser verdünnt durch Zusatz von Zinnchlorür nicht violett wird. — Verdünnt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure mit etwas Wasser und trägt allmälig von dem Morphin ein, so lange als noch davon gelöst wird, so bietet die gewonnene Lösung folgendes charakteristisches Verhalten dar:

und Verhalten gegen Reagentien.

Verdünnte Aetzkalisösung bringt eine Trübung hervor, welche durch einen Ueberschuss von der Kalilösung leicht verschwindet;

Aetzammoniak bewirkt allmälig einen weissen Niederschlag, welcher durch viel Aetzammoniak gelöst wird, nicht aber durch Aether und auch nicht durch Chloroform;

aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali bewirkt in kurzer Zeit einen kristallinischen Niederschlag, welcher durch mehr von der Kalisalzlösung nicht gelöst wird; hatte man aber die neutrale Morphinlösung mit etwas freier Säure versetzt, so entsteht dann durch zweifach-kohlensaures Kali kein Niederschlag, ausser beim Erwärmen, wodurch die die Fällung verhindernde freie Kohlensäure ausgetrieben wird;

verdünnte Eisenchloridlösung veranlasst eine blaue Färbung der Flüssigkeit, und die letztere enthält nun Eisenchlorür, wie leicht durch rothes Blutlaugensalz nachzuweisen;

Iodsäure in verdünnter Lösung zugesetzt wird zu Iod reducirt, welches die Flüssigkeit bräunlich färbt, und setzt man nun etwas Chloroform zu und schüttelt, so nimmt letzteres das freigewordene Iod auf und färbt sich dadurch schön roth.

Aequivalent des Morphins.

Wird eine Auflösung von Morphin in Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöstem Platinchlorid ($PtCl^2 = 98,7 + 70 = 168,7$) vermischst, so entsteht ein gelber Niederschlag von Morphinplatinchlorid, dessen Zusammensetzung der des Ammonium-Platinchlorids entspricht. 100 Gewichtstheile (z. B. 100 Centigramm.) von diesem Niederschlage beim Zutritte der Luft verbrannt, hinterlassen 20,13 Gewichtsth. metallisches Platin. Dies giebt auf 1 Aeq. Platin (98,7) 391,5 Gewichtsth. verflüchtigbare und verbrennliche Substanz. Werden nun hiervon 2 Aeq. Chlor = 70 und 1 Aeq. Chlorwasserstoff = 36,5 abgezogen, so ergiebt sich für das Aeq. der organischen Base die Zahl 285. Als constituirende Elemente dieser letzteren hat die Verbrennung Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff ergeben, und zwar für obige Menge in den der empirischen Formel $C^{34}H^{19}NO^6$ entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen. Die rationelle Formel für das Morphin ist demnach $C^{34}H^{16}O^6Ak = mphAk = \overset{+}{M}ph = 285$. Das krystallisirte Morphin ist $\overset{+}{M}ph\ 2HO = 303$.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Morphin als solches und unterscheidet es leicht von allen übrigen Alkaloiden an dem im Vorhergehenden beschriebenen Gesammtverhalten gegen Wärme, concentrirte Mineralsäuren, Wasser, Aether, Chloroform und Weingeist, verdünnte Säuren und insbesondere an dem Gesammtverhalten der verdünnten schwefelsauren Lösung gegen Alkalien, Eisenchlorid und Iodsäure. — Die Reinheit ergiebt sich

a) aus der vollständigen Verbrennung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug — eine weisse Asche würde auf beigemengte anorganische Stoffe hinweisen;

b) aus der geringen Löslichkeit in Wasser (Unterschied vom Codein), Unlöslichkeit in Aether (Unterschied vom Narkotin und Chinin) und vollständiger Löslichkeit in heissem absoluten Weingeiste (Unterschied vom Strychnin) und Kalilösung (weiterer Unterschied vom Strychnin und ausserdem vom Brucin und von den Chinaalkaloiden);

22*

c) dem Nichtgefälltwerden der Auflösung in überschüssiger verdünnter Schwefel- oder Salzsäure durch eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali und durch Gallustinctur (weiterer Unterschied vom Narkotin).

Morphinsalze.

§ 219. Die Verbindungen des Morphins mit Säuren, die Morphinsalze *(sales morphici)*, sind mehrentheils deutlich krystallisirbar, in Wasser und Weingeist leicht löslich, nicht in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, wird durch Kali und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist in einem Uebermaass von Kali leicht, in Ammoniak weniger leicht löslich. Einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien veranlassen weisse krystallinische Niederschläge. Bei vorwaltender Säure entsteht durch zweifach-kohlensaures Alkali kein Niederschlag. Gallustinctur, Platin- und Quecksilberchloridlösung rufen in neutraler Lösung ebenfalls Niederschläge hervor, nicht aber, wenn die Säure stark vorwaltet. Bringt man aufgelöste Iodsäure mit der Lösung eines Morphinsalzes zusammen, so wird Iod abgeschieden und die Mischung färbt sich dadurch mehr oder weniger braun. Hat man die Iodsäurelösung vorher mit etwas Stärkekleister versetzt, so entsteht beim Zusatze der Morphinlösung eine blaue Färbung; da jedoch noch manche andere Substanzen die Iodsäure ebenfalls reduciren, so hat diese Reaction nur einen Werth für die Unterscheidung der Morphinsalze von den Salzen anderer Alkaloide. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich gegen Morphinsalze wie gegen reines Morphin. — Von Morphinsalzen werden folgende als Arzneimittel angewandt.

Essigsaures Morphin.

Essigsaures Morphin, $\overset{+}{M}phHOAcO^3$, *Morphium aceticum.* Man zerreibt vier Theile krystallisirtes Morphin in einer flachen Porcellanschaale zu feinem Pulver, vermischt dieses mit einer Mischung aus 1 Th. concentrirtester Essigsäure und ½ Th. Wasser, lässt die Mischung mit Fliesspapier bedeckt an einem lauwarmen Orte stehen, bis sie fest geworden, und zerreibt sie dann von Neuem. Das also gewonnene Präparat stellt ein weissliches Pulver dar von schwach säuerlichem Geruche und stark bitterem Geschmack, verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne allen Rückstand, ist in Wasser fast vollständig, nach Zusatz einiger Tropfen concentrirten Essigs vollständig löslich, ebenso in Weingeist, nicht in Aether, und bietet übrigens alle im Vorhergehenden aufgeführten, die Morphinsalze im Allgemeinen charakterisirenden Erscheinungen dar.

Schwefelsaures Morphin.

Schwefelsaures Morphin, *Morphium sulfuricum*,

$$C^{34}H^{16}O^6AmO, SO^3 + 5HO \text{ oder } \overset{+}{M}phHOSO^3 + 5HO.$$

Man zerreibt in einem Porzellanschälchen reines Morphin zu Pulver, übergiesst es mit der zehnfachen Menge Wasser, erwärmt die Mischung und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu,

bis Alles gelöst ist. Man überlässt hierauf die Mischung an einem mässig warmen Orte der Selbstverdampfung und Krystallisation. Es bildet büschelförmig - vereinte, zarte, farblose Prismen von Seidenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, aber bei 120° das Krystallwasser (5 HO) abgeben. Es ist geruchlos, in Wasser und Weingeist leicht, nicht in Aether löslich, schmekt sehr bitter, verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe vollständig, giebt mit Aetzkaliflüssigkeit einen Niederschlag, welcher durch ein Uebermaass des Fällungsmittels gelöst wird, ohne dabei den Geruch nach Ammoniak zu entwickeln, und zeigt im Uebrigen alle die Morphin- und die Schwefelsäuresalze charakterisirenden Reactionen. Schwefelsaures Morphin.

Salzsaures Morphin, *Morphium muriaticum s. chlorhydricum.* $\overset{+}{\mathrm{Mph}}\mathrm{HCl} + 6\,\mathrm{HO}$. Man verfährt wie bei der Bereitung des vorhergehenden Salzes, nur dass man statt Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure anwendet. Es krystallisirst in zarten, weissen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen. Es ist luftbeständig, verliert aber in der Wärme alles Wasser (14 %), schmeckt bitter, ist in 16—20 Th. kaltem, in gleichviel heissem Wasser, noch leichter in Weingeist löslich und verhält sich gegen Reagentien wie die Morphinsalze überhaupt. Salzsaures Morphin.

b) Codein.

(Codeïnum.)

§ 220. Das Codein, von χωδη, der Mohnkopf, bleibt in Folge seiner grösseren Löslichkeit in den weingeistigen Mutterlaugen zurück, woraus durch Aetzammoniak das Morphin ausgefällt worden ist. Diese werden verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser und gebrannter Magnesia zerrieben, von Neuem eingetroknet, dann mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug mit so viel Wasser versetzt, als er aufzunehmen vermag, und endlich der Selbstverdunstung überlassen. Das Codein krystallisirt hierbei in kleinen, zarten, nadelförmigen Krystallen, welche durch wiederholte Auflösung in kochendem Wasser und Krystallisation vollkommen farb- und geruchlos dargestellt werden können. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt bei langsamem Erkalten das Codein nicht selten in grossen rhombischen Octaëdern aus. Es besitzt einen bitterlichen, hintennach widerlich scharfen Geschmack, erfordert zur Auflösung 80 Th. kaltes und nur 17 Th. kochendes Wasser, in Weingeist und Aether ist es noch leichter löslich. Die Auflösungen reagiren stark alkalisch. Zerrieben wird es von concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, von concentrirter Salpetersäure mit blassgelber Farbe gelöst. Verdünnte Säuren werden dadurch vollständig neutralisirt; die Salze sind meistens krystallisirbar; in Wasser gelöst, darauf mit Aether und Codein.

Codein. einigen Tropfen Salmiakgeist versetzt und geschüttelt, wird nichts daraus abgeschieden. Iodsäure wird dadurch nicht reducirt und Eisenoxydlösung nicht blau gefärbt. In der Zusammensetzung ist das Codein wenig vom Morphin verschieden, denn diese entspricht der empirischen Formel $C^{36}H^{21}NO^{6} = C^{36}H^{18}O^{6}Ak = 299$, wozu in den Krystallen noch 2HO treten. Die arzneiliche Wirkung des Codeins ist ähnlich der des Morphins, doch schwächer. Magendie hält einen Gran davon äquivalent einem halben Gran Morphin. Es soll den Kranken einen ruhigen, süssen Schlummer gewähren, dem keine Schwere des Kopfes folgt, wie es nach dem Gebrauche von Morphin einzutreten pflegt.

c) Narkotin.

(*Narcotinum.*)

Narkotin. § 221. Das Narkotin, auch Opian und Derosne'sches Salz genannt, ist die im Opium nächst dem Morphin in reichlichster Menge enthaltene krystallisirbare Stickstoffbase und bleibt beim Ausziehen des Opiums mit kaltem Wasser in dem ungelösten Antheile desselben zurück, ist demnach in wässerigem Opiumextract nicht enthalten. Behufs seiner Gewinnung wird dieser Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der saure Auszug durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, getrocknet, endlich mit Weingeist in der Siedehitze behandelt. Aus dem siedend heiss filtrirten Auszuge krystallisirt während des Erkaltens das Narkotin heraus. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen wird es gereinigt. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose Krystalle (gerade rhombische Säulen), schmilzt bei 170°, in höherer Temperatur wird es zersetzt. Es ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, löslich in Weingeist, Aether und Chloroform, wird durch concentrirte Schwefel- und Salpetersäure nur blassgelb gefärbt. Durch concentrirte Schwefelsäure jedoch, welche Spuren von Salpetersäure enthält, oder welcher solche zugesetzt worden ist, wird es mit intensiv blutrother Farbe gelöst. Ein Zusatz von chromsaurem Kali zu der Schwefelsäuremischung bringt diese oder eine andere ähnliche Erscheinung nicht hervor (Unterschied vom Strychnin). Verdünnte Säuren lösen es ohne Zersetzung auf, ohne jedoch davon neutralisirt zu werden; die Auflösung schmeckt bitter und wird auch bei stark vorwaltender Säure durch Gallustinctur und aufgelöste zweifach-kohlensaure Alkalien getrübt. Speciell erkennt man übrigens das Narkotin daran, dass eine mit stark verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung desselben, welche möglichst damit gesättigt ist, bei vorsichtigem Verdampfen bis zur Trockene einen Rückstand hinterlässt, welcher bei weiterem allmäligen Erhitzen citronengelb, dann roth und zuletzt schön grün wird und sich auch mit letzterer Farbe in Wasser löst. Ein

Tropfen der Auflösung ist hinreichend, um auf Platinblech diese Erscheinungen hervorzubringen, welche in ihrer Gesammtheit keinem der übrigen Pflanzenalkalien zukommen. Löst man Narkotin in einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas fein gepulverten Braunstein zu und erhält einige Minuten im Kochen, so bekommt man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, aus der Ammoniak kein Narkotin mehr fällt. Es ist nämlich durch Aufnahme von Sauerstoff übergegangen in Opiansäure, Cotarnin, eine in Wasser lösliche Base, und Kohlensäure, wie denn überhaupt das Narkotin unter der Einwirkung oxydirender Agentien vielfache merkwürdige Umwandlungen erleidet, welche Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen sind, deren Resultate auf eine sehr complexe nähere Zusammensetzung hinweisen. Die Zusammensetzung des Narkotins entspricht der empirischen Formel = $C^{46}H^{25}NO^{14} = \overset{+}{Na}$. Es ist ungeachtet des Namens ohne narkotische Wirksamkeit. Narkotin.

Die übrigen Eingangs genannten krystallisirbaren stickstoffhaltigen Bestandtheile des Opiums kommen darin nur in so geringer Menge vor, dass sie nur bei Bearbeitung grosser Mengen Opiums, wie es bei der fabrikmässigen Gewinnung des Morphiums geschieht, als Nebenproducte gewonnen werden können, auch scheinen dieselben, wie bereits erwähnt, nicht in jeder Sorte Opium enthalten zu sein und wenig oder gar keinen Antheil an den Heilwirkungen des Opiums zu haben.

§ 222. Die organische Säure, womit im Opium das Morphin und Codein wenigstens zum Theile verbunden sind, ist Meconsäure, von *Meconium*, einer ehemals üblichen Bezeichnung des Opiums, genannt worden. Zur Gewinnung dieser Säure kann man den magnesiahaltigen Rückstand vom Auszuge des Codeins mittelst Aethers verwenden. Man zieht diesen Rückstand mit verdünntem concentrirten Essig aus, fällt die Flüssigkeit mit Bleiessig, sammelt den Niederschlag, süsst ihn mit Wasser aus, vertheilt ihn dann in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas, welches man unter öfterem Umrühren so lange in die Mischung einleitet, bis diese nach starkem Schütteln nach Schwefelwasserstoff riecht. Man trennt die Flüssigkeit vom Schwefelblei, sättigt nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Kalilauge und dampft zur Krystallisation ab. Das also erhaltene meconsaure Kali wird durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren gereinigt, dann zerrieben, in 3 Th. Wasser von 80° Temperatur, wozu man vorher etwas mehr Salzsäure zugesetzt, als zur Neutralisation des enthaltenen Kali's erforderlich ist, aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen. Die Säure schiesst in farblosen, schuppenförmigen Krystallen an, deren Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{14}HO^{11} + 9HO$ entspricht; 6 Aeq. oder 21 % von diesem Wasser entweichen in der Wärme, wobei die Krystalle matt und undurchsichtig werden, die übrigen 3 Aeq. können ganz oder theilweise durch fixe Basen ersetzt werden, wodurch man 1-, 2- und 3basische Salze erhält. Die Meconsäure ist in heissem Wasser viel mehr löslich wie in Meconsäure.

Meconsäure und deren Umwandlungsproducte.

kaltem. Wird die Auflösung längere Zeit für sich oder besser mit einem Zusatze von Salzsäure gekocht, oder wird die getrocknete Meconsäure bis zu 200° erhitzt, so entweichen 2 Aeq. Kohlensäure, die Elemente von 1 Aeq. Wasser werden assimilirt, und es entsteht eine neue Säure, deren Zusammensetzung nun den Verhältnissen $C^{12}H^{2}O^{8} + 2HO$ entspricht, welches Wasser in den Salzen sich ganz oder zur Hälfte durch entsprechende Aequivalente fixer Basis ersetzen lässt. Man hat diese Säure Comensäure oder auch Metameconsäure genannt. Wird die Erhitzung der Meconsäure oder der Comensäure bis 300° gesteigert, so verwandelt sich diese letztere wieder unter abermaliger Entwickelung von Kohlensäure und Assimilation von Wasserelementen in eine dritte Säure, Pyromeconsäure oder auch Brenzmeconsäure = $C^{10}H^{3}O^{5}, HO$. Alle drei Säuren sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Eisenoxydlösung blutroth zu färben; die Färbung wird durch ein Uebermaass von Salzsäure (Unterschied von der durch Rhodankalium verursachten Röthung) und durch Chlorkalklösung (Unterschied von der durch essigsaure Salze verursachten Röthung) aufgehoben.

2. Alkaloide der Strychnosarten.

Strychnosalkaloide.

§ 223. Das Holz (das sogenannte Schlangenholz), die Rinde (die sogenannte falsche Angustura) und die Früchte (die sogenannten Krähenaugen) von *Strychnos nux vomica* und ebenso von *Strychnos St. Ignatii* (die sogenannten Ignazbohnen) enthalten zwei organische Basen, welche durch ihre grosse Giftigkeit, insbesondere durch ihre specifische Wirkung auf das Rückenmark, ausgezeichnet sind und die Namen Strychnin und Brucin erhalten haben. Das Strychnin, das bei weitem giftigste von beiden, ist auch in dem giftigen Präparate gefunden worden, welches die Eingeborenen auf Borneo und anderen ostindischen Inseln zur Vergiftung ihrer Pfeile verwenden und unter den Namen Upas-Tieuté und Worara bekannt ist. Behufs der Gewinnung von Strychnin werden gewöhnlich die Krähenaugen verwendet. Diese werden zunächst schwach geröstet, um sie pulverisirbar zu machen, dann zerstossen und mit Weingeist von 60 %, zu welchem man etwas Salzsäure zugesetzt, ausgekocht. Die Abkochung wird durchgeseiht und mit dem Rückstande die Operation noch einmal wiederholt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden der Destillation unterworfen, um den verwandten Weingeist wieder zu gewinnen. Den wässerigen Rückstand stellt man durch mehrere Tage bei Seite, giesst dann die Flüssigkeit klar ab und filtrirt den Rest. Man versetzt darauf mit einer gesättigten wässerigen Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt abermals absetzen, giesst und filtrirt klar ab und fügt halbsoviel Aetzkaliflüssigkeit zu, als man von der Lösung des Bicarbonats angewandt hatte. Man lässt das Ganze 48 Stunden und darüber ruhig stehen, sammelt nach dieser Zeit den entstandenen Niederschlag in einem Seihetuche, trocknet ihn bei gelinder Wärme, zerreibt zu feinem Pulver, übergiesst letzteres in einem verschliessbaren Glase mit der vierfachen Menge vollkommen entwässerten Weingeistes und lässt das Ganze unter häufigem Schütteln meh-

rere Stunden in gegenseitiger Berührung. Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Ungelösten und wiederholt mit letzterem die Operation noch einmal. Man sammelt endlich den Rückstand in demselben Seihetuche von Neuem, lässt ihn trocknen und kocht ihn wiederholt mit Wasser aus, bis etwas von dem erkalteten Filtrate beim Zusatze von concentrirtester Schwefelsäure farblos bleibt. Das Ungelöste ist Strychnin. Durch Auflösen in heissem Weingeist von 80—85 % und Krystallisirenlassen wird es gereinigt. Die geistigen und wässerigen Auszüge von der Behandlung des Niederschlages enthalten das Brucin aufgelöst; um dieses daraus in reiner Gestalt abzusondern, werden diese Auszüge mit einander vermischt, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und so weit abdestillirt und verdampft, bis das Ganze ungefähr dem 100fachen des darin enthaltenen Brucins entspricht. Die erkaltete Flüssigkeit wird bis zur schwach alkalischen Reaction mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali versetzt, von dem etwa entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit caustischem Ammoniak in Ueberschuss vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Brucin in glänzend weissen, zarten Nadeln aus, welche man in einem Filter sammelt, mit kaltem Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet. — 1 Pfund Brechnüsse liefert im Durchschnitt 35—40 Grane Strychnin und 15—22 Grane Brucin. Diese Alkaloide sollen darin an eine besondere Säure, Igasursäure, welche jedoch noch sehr unvollkommen untersucht ist, gebunden sein. Gewinnung des Strychnins und Brucins.

Strychnin.

(*Strychnium.*)

§ 224. Das Strychnin stellt entweder weisse, glänzende, irreguläre Octaëder oder vierseitige Prismen oder endlich ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Längere Zeit in der Temperatur des kochenden Wassers und etwas darüber erwärmt, verliert es nichts an Gewicht. Auf Platinblech erhitzt, stösst es Anfangs weisse Dämpfe aus, schmilzt dann zu einer bräunlichen Flüssigkeit und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Es ist in Wasser, wasserfreiem Weingeist und Aether nur in höchst unbedeutender Menge löslich, löslich dagegen in wasserhaltigem Weingeist, Chloroform und verdünnten Säuren. Die Lösungen schmecken im höchsten Grade bitter und wirken giftig. Mit concentrirter Salpetersäure übergossen, wird es mit blassgrünlicher Farbe (Unterschied von Brucin und Morphin), von concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung (Unterschied von Brucin und Veratrin) aufgelöst. Wird zu letzterer Lösung auf einem Uhrglase mittelst eines Glasstabes ein wenig aufgelöstes chromsaures Kali zugefügt und das Ganze mit dem Glasstabe umgerührt, so entsteht sogleich eine blaue Färbung, welche bald violett, endlich Eigenschaften des Strychnins.

Verhalten des Strychnins gegen Reagentien.

grünlich und gelblich wird. Anstatt des chromsauren Kali's kann auch braunes Bleihyperoxyd oder auch rothes Blutlaugensalz genommen werden. — Verdünnt man in einem Probircylinder etwas verdünnte Schwefelsäure mit noch mehr Wasser, erwärmt und fügt soviel Strychnin zu, als aufgelöst wird, so bietet die gewonnene Lösung nachstehende, die Strychninlösung als solche charakterisirende Eigenthümlichkeiten dar:

Werden einige Tropfen davon auf einem Uhrglase mit conc. reiner Schwefelsäure übergossen, darauf mittelst eines Glasstabes eine sehr geringe Menge aufgelösten chromsauren Kali's hinzugebracht und das Ganze umgerührt, so färbt sich die Mischung blau, dann violett und roth;

wird zu etwas von der Lösung eine wenig verdünnte Kalilösung zugefügt, so entsteht eine weisse Trübung, welche durch weitern Zusatz von der Kalilösung nicht verschwindet;

Aetzammoniak verhält sich ebenso; schüttelt man die trübe Mischung mit Aether, so wird auch hierdurch der Niederschlag nicht gelöst, wohl aber durch Chloroform;

wird zu etwas von der Lösung ein wenig verdünnte Schwefelsäure und darauf aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali zugefügt, so entsteht keine Trübung, wohl aber beim Erwärmen oder beim Zusatz von Aetzammoniak;

Iodsäurelösung, Eisenchloridlösung und concentrirte Salpetersäure zeigen nicht die beim Morphin beschriebenen Reactionen.

Aequivalent des Strychnins.

In der Auflösung von Strychnin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure veranlasst Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag von Strychnin-Platinchlorid, welches getrocknet und verbrannt 18,2 % Platin hinterlässt. Dies giebt auf 1 Aeq. Platin (=98,7) 540,2 Strychninplatinchlorid. Werden nun hiervon 1 Aeq. Platin = 98,7, 2 Aeq. Chlor = 70 und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure = 36,5 abgezogen, so bleibt für 1 Aeqiv. Strychnin 334, dessen Zusammensetzung nach den letzten Untersuchungen von Michelson und Abel den Verhältnissen $C^{42}H^{22}N^2O^4$ entspricht = der rationellen Formel $C^{42}H^{19}NO^4$, $Ak = \overset{+}{S}tr = 334$. Das krystallisirte säurefreie Strychnin ist wasserleer.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Stychnin als solches und unterscheidet es von andern Alkaloiden an dem im Vorhergehenden beschriebenen Gesammtverhalten. Die Reinheit giebt sich kund:

a) durch vollständiges Verbrennen beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Lampe mit doppeltem Luftzuge;

b) durch Unlöslichkeit in Wasser und Aether;

c) durch vollständige Löslichkeit in heissem höchstrectificirten Weingeist und verdünnter Schwefelsäure;

d) durch Unverändertbleiben einzelner Proben von der oben erwähnten Auflösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure beim Aufgiessen von concentrirter Schwefelsäure, beim Hinzufügen von aufgelöster Iodsäure oder iodsaurem Kali und von zweifach-kohlensaurem Kali — das erstere Reagens würde durch eine rosenrothe, in rothbraun und endlich in gelbbraun übergehende Färbung beigemengtes Brucin, das zweite durch Ausscheidung von Iod Morphin, das dritte endlich durch einen weissen Niederschlag Chinaalkaloide zu erkennen geben, vorausgesetzt nämlich, dass das Präparat im Uebrigen frei von feuerbeständigen Einmengungen sich erhalten.

§ 225. Verdünnte Säuren lösen das Strychnin unverändert auf und werden dadurch neutralisirt. Die Strychninsalze (*Sales strychnici*) sind meist krystallisirbar und mit einigen Ausnahmen (das schwefelsaure Salz) in Wasser und Weingeist leicht löslich, nicht in Aether. Die Lösung schmeckt äusserst bitter, wirkt in hohem Grade giftig, wird durch Gallustinctur gestaltlos, durch Platin- und Quecksilberchlorid, durch Iod- und Rhodankalium krystallinisch gefällt, durch zweifach-kohlensaures Kali (bei vorwaltender Säure), Iodsäure und concentrirte Schwefelsäure nicht verändert, durch concentrirte Salpetersäure gelb gefärbt. Durch säurefreie fixe Alkalien werden die Auflösungen vollständig gefällt, der Niederschlag ist in keinem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, dagegen wird der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag Anfangs durch viel freies Ammoniak wieder aufgelöst, erscheint aber nach einiger Zeit krystallinisch wieder. — Von Strychninsalzen werden nachstehende als Arzneimittel angewandt: Strychninsalze.

1. Salpetersaures Strychnin (*Strychnium nitricum*). Man zerreibt in einer Porcellanschaale 1 Th. reines Strychnin zu Pulver, fügt dazu 20 Th. heisses reines Wasser, erwärmt über der Weingeistlampe bis nahe zum Sieden und setzt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe Salpetersäure, welche mit der doppelten Menge Wassers verdünnt ist, allmälig zu, bis alles Strychnin gelöst ist. Auf $3\frac{1}{2}$ Th. Strychnin wird man 2 Th. officinelle Salpetersäure bedürfen. Man lässt dann erkalten, giesst nach 24 Stunden die Flüssigkeit von den Krystallen in eine andere Schaale ab und lässt erstere an einem mässig warmen Orte vollends verdunsten und krystallisiren. — Es bildet zarte, farb- und geruchlose, seidenglänzende, biegsame Nadeln, ist in heissem Wasser und Weingeist sehr löslich, viel weniger in kaltem Wasser und kaltem Weingeist, nicht in Aether. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $\overset{+}{S}tr HO, NO^5$ oder str AmO, $NO^5 = 397$. Auf Platinblech allmälig erwärmt, färbt es sich Anfangs gelb, schmilzt dann und verbrennt endlich vollständig. Die wässerige Lösung wird durch concentrirte Salpetersäure und ebenso durch concentrirte Schwefelsäure grünlichgelblich, beim Zusatz eines Körnchens braunen Bleihyperoxyds Salpetersaures Strychnin.

Salpetersaures Strychnin.

violettroth gefärbt. Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten in der Wärme, gegen conc. Schwefelsäure und zweifach-kohlensaures Kali.

a) Wärme: Man erhitzt eine kleine Prise auf Platinblech über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen — es muss ohne allen Rückstand verbrennen; eine graue oder weisse Asche würde anorganische Einmengungen zu erkennen geben.

b) Concentrirte Schwefelsäure: Man übergiesst auf einem Uhrglase oder in einem kleinen Probircylinder eine kleine Probe mit reiner conc. Schwefelsäure — es darf nur eine schwach grünlich-gelbe, keineswegs aber eine mehr oder weniger dunkelrothe oder schwarze Färbung eintreten, welche auf fremde organische Einmengungen (Brucin, Mannit) hinweisen würde.

c) Zweifach-kohlensaures Kali. Man löst eine kleine Probe in kaltem Wasser auf, fügt dazu 1—2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und darauf von einer Lösung des genannten Reagens — es darf keine Trübung eintreten, welche bei sonstiger Reinheit eine Einmengung von Chinaalkaloiden verrathen würde.

Essigsaures Strychnin.

2. Essigsaures Strychnin (*Strychnium aceticum*). Reines Strychnin wird in einem Porcellanschälchen zerrieben, darauf mit dem fünften Theile seines Gewichtes concentrirtester Essigsäure, welche vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt worden, auf das Innigste gemischt; die Mischung wird in gelinder Wärme völlig eingetrocknet und der Rückstand darauf von Neuem fein zerrieben. Es ist ein weisses Pulver, in Wasser und Weingeist leicht löslich, an der Luft erhitzt vollständig verbrennlich und im Uebrigen die Reactionen der Strychnin- und Essigsäuresalze darbietend.

Iodsaures Strychnin.

3. Iodsaures Strychnin (*Strychnium iodicum*). Dieses Salz, welches nach Magendie das wirksamste Strychninpräparat sein soll, wird durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Strychnin und iodsaurem Natron gewonnen, welches letztere zu diesem Zwecke am besten durch Neutralisation von in Wasser gelöster Iodsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt wird. Auf $2\frac{1}{2}$ Th. salpetersaures Strychnin nimmt man die durch Neutralisation von 1 Th. wasserfreier Iodsäure gewonnene Salzlösung. — Es bildet abgeplattete, perlmutterglänzende Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig, mehr in Weingeist löslich. In einer Glasröhre erhitzt, detonirt es schwach, setzt Kohle ab und entwickelt Iod.

Schwefelsaures Strychnin.

4. Schwefelsaures Strychnin (*Strychnium sulfuricum*). Zwei Theile salpetersaures Strychnin werden in der 6fachen Menge heissen Wassers gelöst, zu der heissen Lösung 1 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron zugefügt und die Mischung erkalten gelassen. Man sammelt das ausgeschiedene schwefelsaure Strychnin in einem Filter, süsst es mit etwas kaltem Wasser aus und trocknet es. Aus den vereinigten Mutterlaugen kann das

darin noch enthaltene Strychnin mittelst etwas Aetzkali's ausge fällt werden. — Das schwefelsaure Strychnin, dessen Zusammensetzung der Formel $strAmO, SO^3$ entspricht, ist in Wasser und Weingeist wenig löslich, leicht an den die Strychnin- und Schwefelsäuresalze charakterisirenden Eigenthümlichkeiten erkenntlich. Auf Platinblech erhitzt, muss es ohne allen Rückstand verbrennen und darf mit verdünnter Kalilauge erwärmt kein Ammoniak entwickeln.

5. Chlorwasserstoffsaures Strychnin (*Strychnium muriaticum s. chlorhydricum*). Es wird bereitet durch Auflösen von Strychnin in erwärmter verdünnter Salzsäure und Verdunstenlassen der Flüssigkeit in gelinder Wärme. Es bildet zarte, seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und als chlorwasserstoffsaures Strychnin leicht an dem die Strychnin und die salzsauren Salze charakterisirenden Verhalten erkannt werden können. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $strAmCl + 3HO$. Salzsaures Strychnin.

6. Iodwasserstoffsaures Strychnin (*Strychnium iodhydricum*). Auch diese Verbindung ist von Magendie als Arzneimittel empfohlen worden und soll nach ihm bereitet werden durch Vermischen einer Auflösung von 2 Th. Strychnin in concentrirtem Essig mit einer Auflösung von 1 Th. Iodkalium in gleichviel Wasser. Es fällt ein weisses krystallinisches Pulver nieder, welches man in einem Filter sammelt, mit wenig kaltem Wasser aussüsst und trocknet. Iodwasserstoffsaures Strychnin.

Brucin.

(*Brucium.*)

§ 226. Das Brucin wurde zuerst von Pelletier und Caventou in der sogenannten falschen Angusturarinde, welche man von *Brucea ferruginea* ableitete, aufgefunden, daher auch der Name. Es ist auch Caniramin genannt worden, wegen seiner vermeintlichen Wirksamkeit gegen die Hundswuth. Es erscheint in Gestalt von glänzenden, weissen Nadeln, welche $15\frac{1}{2}$ % oder auf 1 Aequiv. des Alkaloids $= C^{46}H^{26}N^2O^8 = 394$, 8 Aequiv. Krystallwasser enthalten, oder als ein aus kleinen Krystallblättchen bestehendes weisses Pulver. Es ist geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, weniger giftig als Strychnin, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt ohne Rückstand. Es ist in 320 Th. Wasser, in viel weniger Weingeist, auch in Chloroform, nicht in Aether löslich. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt alkalisch, wird durch Gallustinctur und Platinlösung gefällt und zeichnet sich ausserdem an und für sich durch die Reactionen aus, welche conc. Schwefelsäure und Salpetersäure darin hervorbringen. Die erstere Säure bewirkt darin nämlich im ersten Augenblick des Eintröpfelns eine rosenrothe, schnell in braunroth und endlich in gelbroth übergehende Färbung; con- Brucin.

Brucin. centrirte Salpetersäure färbt die Brucinlösung sogleich intensiv braunroth, ein Zusatz von Zinnchlorür entfärbt sie wieder, oder verändert die Farbe in violett, letzteres, wenn man entweder einen grossen Ueberschuss an Säure angewandt oder die Flüssigkeit vor dem Zusatze des Zinnchlorürs erwärmt und dann verdünnt hat (Unterschied von Morphin). Mit Salpetersäure von 1,4 in einem passenden Destillationsapparate erwärmt, zerfällt das Brucin in eine Nitrobase (Kakothelin genannt), Methyloxyd, welches mit aus der Salpetersäure entstehender salpetriger Säure zu salpetrigsaurem Methyloxyd sich verbindet, und Kleesäure.

Verdünnte Säuren werden durch Brucin neutralisirt. Die Brucinsalze sind in Wasser leicht löslich, meist krystallisirbar. Die Lösung der Brucinsalze wird durch Kali und Ammoniak gefällt; der Anfangs klebrige, später krystallinisch werdende Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Kali nicht löslich, wohl aber in Ammoniak, wenn dieses sogleich im Uebermaass zugesetzt wird. Nach ganz kurzer Zeit krystallisirt jedoch krystallwasserhaltiges Brucin in kleinen concentrisch-gruppirten Nadeln heraus, welche sich nun nicht mehr in Ammoniak lösen. Zweifach-kohlensaures Kali fällt Brucinsalze bei vorhandener freier Säure nicht, gegenfalls entsteht ein Niederschlag, dessen Entstehung durch weinsaure Alkalien nicht verhindert wird. Die Auflösung eines Brucinsalzes wird beim Einleiten von Chlorgas gelb, braungelb, schwach roth, blutroth und zuletzt wieder gelb.

3. Chinaalkaloide.

Die Chinaalkaloide im Allgemeinen

§ 227. Die Rinde der Chinabäume, Cinchoneen, gehört zu den geschätztesten und werthvollsten Arzneimitteln. Die wesentlichen Träger der arzneilichen Wirksamkeit der Chinarinden sind die darin enthaltenen organischen Basen, welche gewöhnlich mit dem Collectivnamen Chinaalkaloide bezeichnet werden und wovon gegenwärtig vier verschiedene Arten mit Sicherheit bekannt sind, nämlich Cinchonin, Chinin, Chinidin und Aricin (Cusconin). Sie sind in den Rinden mehrentheils mit Gerbsäure (Chinagerbsäure) verbunden enthalten. Das Chinin ist in arzneilicher Beziehung bei weitem das wichtigste, und zwar tritt es, nach Weddel's Untersuchungen, allein in den Zellen der lebenden Rindenschicht (Derma) der ächten Cinchoneen auf, nämlich in denjenigen Zellen, die in der Faserschicht des Derma's liegen; in der reinen Zellenschicht findet sich Cinchonin. Je stärker daher auf dem Bruche der Rinde die Faserschicht, um so reicher ist die Rinde an Chinin. Behufs der Gewinnung wird die zerkleinerte Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Kalk gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgepresst, getrocknet, gepulvert und mit Weingeist siedend heiss behandelt. Der Weingeist wird zur Hälfte und darüber abde-

stillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt beim Erkalten das Cinchonin heraus; das Chinin bleibt gelöst, wird mit verdünnter Schwefelsäure in Form von basisch-schwefelsaurem Salz abgeschieden und kann nun aus diesem mittelst Ammoniaks ausgefällt werden. — Durch concentrirte Mineralsäuren erleiden die Chinaalkaloide in der Kälte keine Färbung (Unterschied vom Morphin, Brucin, Veratrin, Narkotin, Salicin), ebenso auch nicht durch die gemeinsame Anwendung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali (Unterschied von Strychnin). Mit Kalihydrat geschmolzen liefern sie Kohlensäure, Wasserstoff und verschiedene flüchtige Basen, worunter Chinolin $= C^{18}H^{7}N$ (Williams), welches mit dem im Steinkohlentheer enthaltenen Leukolin identisch ist. Dassalbe Cinolin wird unter ähnlichen Verhältnissen auch vom Strychnin geliefert. Die Chinaalkaloide im Allgemeinen

Cinchonin.

(Cinchonium.)

§ 228. Das Cinchonin findet sich vorherrschend, jedoch immer in Begleitung von Chinin, in der sogenannten braunen Chinarinde, welche aus der Provinz Huanuco (daher auch die Bezeichnung Huanuco-China) über Lima nach Europa verschifft wird. Der Gehalt der Rinde an Cinchonin kann zwischen ½ und 3 % variiren. Das Cinchonin bildet farblose, nadelförmige Krystalle, oder auch grössere geschobene vierseitige Säulen, oder endlich ein lockeres weisses Pulver, wenn es durch Fällung von Salzlösungen mittelst Alkali's gewonnen worden. Es ist immer wasserfrei, schmilzt in der Wärme und verdampft zum Theil unverändert. Es ist in Wasser, alkalischen Flüssigkeiten, Aether und Chloroform unlöslich, löslich in heissem Weingeist, besonders wasserfreiem, erleidet beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, sowohl für sich allein, als auch bei nachherigem Zusatze von chromsaurem Kali, und ebenso durch concentrirte Salpetersäure keine Färbung. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^{20}H^{12}NO$, was durch die rationelle Formel $C^{20}H^{9}O\,Ak = \overset{+}{Ci} = 154$ ausgedrückt werden kann. Die Krystalle sind wasserfrei. Cinchonin.

Man erkennt das Cinchonin als solches und unterscheidet es leicht von anderen Alkaloiden an dem eben beschriebenen Verhalten. Die Reinheit ergiebt sich ausserdem durch die vollständige Verbrennung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech und die Abwesenheit jeden ammoniakalischen Geruches beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Verdünnte Säuren werden durch Cinchonin vollständig neutralisirt, doch geht es mit Säuren auch saure Verbindungen ein. Die Salze sind krystallisirbar, im Allgemeinen in Wasser löslicher als die entsprechenden Chininsalze. Sie sind auch in Weingeist, aber nicht in Aether löslich. Die Auflösungen Erkennung und Prüfung.

sind farb- und geruchlos, schmecken sehr bitter, werden durch reine, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien und durch Gallustinctur weiss, durch Platinchlorid gelb krystallinisch gefällt, durch Chlor nicht gefärbt und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von Ammoniak. Auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie ohne allen Rückstand, wofern nämlich die Säure ebenfalls verbrennlich oder flüchtig ist. — Als Arzneimittel werden von Cinchoninsalzen angewandt:

Schwefelsaures Cinchonin.

Schwefelsaures Cinchonin, *Cinchonium sulfuricum* = $\overset{+}{Ci}^2SO^3\,3HO$. Man fügt zu fünfzig Theilen alkoholisirtem Weingeist 1 Th. rectificirte concentrirte Schwefelsäure, welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, und darauf 8 Theile reines Cinchonin; man erhitzt bis zum Sieden und filtrirt die Lösung noch siedend heiss. Das ungelöste Cinchonin bleibt im Filter zurück. Das Filtrat wird mit der doppelten Menge Aether vermischt, wodurch das basisch-schwefelsaure Cinchonin in Gestalt von rein weissen, kleinen, nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. — Kocht man Cinchonin in Ueberschuss mit stark verdünnter Schwefelsäure und concentrirt die Auflösung durch Verdunsten, so gewinnt man zwar grössere, aber gewöhnlich gefärbte Krystalle.

Es sind kurze, durchsichtige, glasglänzende, harte, prismatische Krystalle oder krystallinisches Pulver; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, färbt sich dann roth, wird zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Es ist in 54 Th. kalten Wassers, $6\frac{1}{2}$ Th. höchst rectificirten Weingeistes, nicht in Aether löslich und zeigt im Uebrigen das die Cinchoninsalze und die Schwefelsäuresalze charakterisirende Verhalten.

Salzsaures Cinchonin.

Chlorwasserstoffsaures Cinchonin, *Cinchonium muriaticum s. chlorhydricum s. hydrochloricum* = $\overset{+}{Ci}^2HCl$. 2 Th. reines Cinchonin werden in einer Porcellanschaale zu Pulver zerrieben, 8 Th. Wasser und 1 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. zugefügt und das Ganze bis zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und an einem mässig warmen Orte verdunsten gelassen. Es bildet glänzende, durchsichtige, geschobene, vierseitige säulenförmige oder auch nadelförmige Krystalle, schmilzt noch unter 100°, ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether kaum löslich und bietet überhaupt alle Reactionen dar, welche die Cinchonin- und die Salzsäuresalze charakterisiren.

Chinin.

(*Chinium.*)

Chinin.

§ 229. Das Chinin ist in den gelben Chinarinden, besonders der sogenannten Königschina (nach Weddel von *Cinchona*

Eigenschaften des Chinins. *calisaya* abstammend) vorherrschend (bis 3 %). Es krystallisirt schwieriger als Cinchonin und zwar in Form feiner, seidenartig glänzender, oft büschelförmig vereinigter Nadeln, welche 14,3 % Wasser enthalten, das bei 125—130° fortgeht. Man stellt es gewöhnlich durch Fällung einer mittelst verdünnter Schwefelsäure bewirkten wässerigen Lösung von officinellem schwefelsauren Chinin durch verdünnten Salmiakgeist in der Kälte dar. Der Niederschlag wird auf ein leinenes Seihetuch gesammelt, ausgesüsst und in gelinder Wärme getrocknet. Das also gewonnene reine Chinin stellt ein weisses Pulver dar, welches in der Wärme leicht harzartig zusammenbäckt. In der Zusammensetzung ist es nur wenig von Cinchonin unterschieden, denn diese entspricht im wasserfreien Zustande den Verhältnissen $C^{20}H^{12}NO^{2}$, oder der rationellen Formel $C^{20}H^{9}NO^{2}, Ak = \overset{+}{Ch} = 162$, wozu in dem wasserhaltigen noch 3HO zutreten. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, wird dann zersetzt, verkohlt und verbrennt endlich vollständig. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, etwas mehr in heissem Wasser löslich; Weingeist löst es in reichlicher Menge, Aether nimmt etwa $\frac{1}{60}$ davon auf. Es ist auch in Chloroform löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch und schmecken sehr bitter. Alkalische Flüssigkeiten, z. B. Kalkwasser, Aetzkalilauge und Salmiakgeist, nehmen mehr davon auf als reines Wasser, im Ganzen aber doch nur wenig. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Chlorwasser löst es leicht auf; durch Zusatz von Salmiakgeist zu solcher Lösung entsteht eine dunkelgrüne Färbung, welche Erscheinung bei den übrigen Chinaalkaloiden nicht eintritt, für das Chinin daher charakteristisch ist.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Chinin als solches und unterscheidet es von anderen Alkaloiden an dem eben beschriebenen Gesammtverhalten. Die Reinheit ergiebt sich zunächst aus der vollständigen Verbrennlichkeit, der ohne Färbung erfolgenden Auflösung in concentrirter rectificirter Schwefelsäure, der leichten und vollständigen Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure und endlich aus der Abwesenheit jeden dauernden Niederschlages, wenn man diese Lösung mit Aether und einigen Tropfen Salmiakgeistes vermischt und heftig schüttelt. Ein dauernder Niederschlag würde bei sonstiger Reinheit auf Cinchonin hinweisen.

§ 230. Verdünnte Säuren werden von Chinin vollständig neutralisirt, doch liefert es auch saure Salze. Die **Chininsalze** sind meist krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich. Die Auflösungen, wenn sie sauer sind, schillern bläulich, schmecken sehr bitter, werden durch säurefreie, einfach- und doppeltkohlensaure Alkalien weiss (Weinsäure und weinsaure Alkalien hindern die Fällung nicht), durch Gallustinctur und gelbes Blutlaugensalz weiss, durch Platinchlorid gelb krystallinisch gefällt. Die durch

Verhalten der Chininsalze gegen Reagentien.

Kalkwasser, verdünnte Aetzkali und Aetzammoniakflüssigkeit in der verdünnten Auflösung eines Chininsalzes erzeugten Niederschläge werden durch grossen Ueberschuss des Fällungsmittels verschwinden gemacht. Versetzt man die Auflösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser und fügt dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst die trockenen Salze ohne alle Färbung auf und diess giebt ein leichtes Mittel an die Hand, betrügerische Beimengungen von anderweitigen organischen Substanzen, welche durch conc. Schwefelsäure meistens verkohlt oder gefärbt werden, zu entdecken. Beigemischte Cinchoninsalze erkennt man auf die Art, dass man etwa 2 Grane der fraglichen Salze in einem Probircylinder in etwas wenigem Wasser, dem man 1 bis 2 Tropfen Salzsäure zugesetzt, löst, darauf eine Drachme Aether und ungefähr halb so viel Salmiakgeist zufügt, tüchtig schüttelt und dann ruhig stehen lässt. War das Chininsalz frei von Cinchonin, so erscheinen beide Flüssigkeitsschichten klar und ungetrübt, gegentheils scheidet sich das Cinchonin auf der Grenze zwischen Aether und Wasser ab. — Von Chininsalzen werden in der Heilkunde besonders das schwefelsaure, das salzsaure und baldriansaure Salz benutzt, minder häufig das essigsaure, citronensaure, gerbsaure und chinasaure Salz.

Schwefelsaures Chinin.

Schwefelsaures Chinin, *Chinium sulfuricum.* Dieses Präparat wird unmittelbar aus der Königschina dargestellt und kommt als Fabrikproduct im Handel vor. — Behufs der Darstellung in den pharmaceutischen Laboratorien (z. B. aus dem Rückstande vom kalten Chinaauszuge) kann man folgendermaassen verfahren: Die gröblich gestossene Rinde wird mit der 4fachen Menge Wasser, welchem man $^1/_{60}$ — $^1/_{40}$ von der in Arbeit genommenen Rinde an käuflicher concentrirter Salzsäure zugesetzt hat, übergossen, das Ganze wohl untereinandergemischt, durch 24 Stunden unter öfterem Umrühren digerirt, dann colirt, ausgepresst und mit dem Rückstande dieselbe Operation mit Anwendung der halben Menge Salzsäure noch einmal wiederholt. Sämmtliche also erhaltenen Flüssigkeiten werden in einem kupfernen Kessel bis auf die Hälfte eingekocht, dann durch dichte Leinwand geseiht und zu dem Filtrate so lange dünne Kalkmilch zugefügt, bis es Curcumapapier bräunt. Man sammelt den Niederschlag auf ein Seihetuch, presst, trocknet, pulvert und kocht endlich das Pulver 2mal mit Weingeist von 75 % aus. Die geistigen Auszüge werden noch heiss filtrirt, darauf der Weingeist in dem S. 60 beschriebenen Apparate aus dem Wasserbade bis auf $^2/_3$ abdestillirt und der Rückstand endlich erkalten gelassen. Nach Verlauf von 24 Stunden giesst man die chininhaltige Mutterlauge von dem auskrystallisirten Cinchonin ab, sammelt dieses in einem Filter und wäscht es mit Weingeist von 60 % aus. Die chininhaltige Mutterlauge, zu welcher man den Aussüssweingeist zuge-

Bereitung des offic. schwefelsauren Chinins.

fügt, wird mit gleichviel Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur kaum merklichen sauren Reaction versetzt, der Weingeist vollends abdestillirt und der Rückstand noch siedend heiss auf ein leinenes Seihetuch, worüber zuerst ein Bogen weisses Fliesspapier, dann eine Lage Thierkohle und darüber abermals ein Bogen weisses Fliesspapier ausgebreitet ist, gegeben. Man lässt das Filtrat 24 Stunden in Ruhe stehen, sammelt die lockeren Krystalle auf ein leinenes Seihetuch, presst aus, trocknet und zerreibt dann zu Pulver. Die gesammten Seihetücher werden mit Wasser, zu welchem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, gut ausgesüsst, die Aussüsswässer mit der Mutterlauge vereinigt und zu dem Ganzen endlich verdünnter Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, wodurch eine harzartig zusammenbackende Masse gefällt wird, welche unter dem Namen Chinioidin bekannt ist (vgl. S. 358).

Dessen Eigenschaften.

Das officinelle schwefelsaure Chinin ist ein basisches Salz, worin auf 1 Aequiv. Säure 2 Aequiv. Base enthalten sind. Es krystallisirt beim Erkalten der siedend heiss gesättigten Lösung in feinen, biegsamen, leichten Nadeln und Blättchen von Seidenglanz, welche 10 Aequiv. Wasser enthalten, also $2\overset{+}{Ch}, SO^3\,10\,HO = 454$. Von diesem Wasser sind 2 Aequiv. Constitutions-Wasser, 1 Aequiv. Hydratwasser und 7 Aequiv. Krystallwasser. In warmer Luft verwittert es leicht unter Verlust des letzteren Wassers, was sehr nahe 14 % beträgt. Das verwitterte Salz enthält somit nahe 82 % Chinin und 10 % Säure. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es, färbt sich roth, verkohlt und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist in 740 kaltem, 30 Th. heissem Wasser, 60 Weingeist und nur wenig in Aether löslich. Wird zu dem in Wasser vertheilten schwefelsauren Chinin auf jeden Gran 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, so geht die Auflösung in viel weniger Wasser leichter und vollständig vor sich. Die Auflösung ist auch bei grosser Verdünnung blau schillernd und bewirkt Coagulation des Salepdecoctes. — Das einfach schwefelsaure Chinin wird gewonnen, wenn man zu 4 ½ Th. in Wasser vertheiltem basischen Salze ½ Th. concentrirte Schwefelsäure, welche man vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnt hat, zusetzt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunsten lässt. Es bildet kleine, durchsichtige, rechtwinkelig vierseitige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung, oder auch feine seidenglänzende Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $\overset{+}{Ch}SO^3\,8\,HO$ entspricht. Es löst sich in 11 Th. kaltem Wasser, auch in wässerigem Weingeist, weniger in wasserfreiem; die Lösung reagirt sauer.

Einfach-schwefelsaures Chinin.

Man erkennt das basisch-schwefelsaure Chinin als solches an seinem Verhalten in der Wärme, gegen reines und salpetersäurehaltiges Wasser und dem Verhalten der Lösung in salpeter-

Erkennung und Prüfung des officinellen schwefelsauren Chinins.

säurehaltigem Wasser gegen das Licht, salpetersauren Baryt, Aetzammoniak und Aether. Nämlich: auf Platinblech erhitzt, verhält es sich, wie oben angegeben; in reinem Wasser ist es wenig löslich, leicht bei nachträglichem Zusatze einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure; die bläulich schillernde Flüssigkeit wird durch Barytlösung sehr stark getrübt, ebenso durch Aetzammoniak, der letztere Niederschlag bäckt beim Erwärmen der trüben Mischung harzartig zusammen, wird beim Schütteln sowohl mit starkem Weingeist, als auch mit Aether gelöst. Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Verbrennlichkeit (vergl. oben), ferner aus dem Verhalten gegen concentrirte und verdünnte Schwefelsäure und Aether.

a) Concentrirte Schwefelsäure: Man übergiesst eine kleine Probe in einem Probircylinder mit reiner conc. Schwefelsäure und schüttelt — es darf weder eine Röthung (Salicin), noch eine Schwärzung (Mannit, Milchzucker) eintreten.

b) Verdünnte Schwefelsäure: Man übergiesst in einem Probircylinder eine kleine Probe mit stark verdünnter Schwefelsäure und erwärmt — es muss leicht und vollständig sich lösen, eine aufschwimmende ölige Flüssigkeit würde Stearin zu erkennen geben.

c) Aether: Man fügt zu etwas von der mittelst verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lösung ein gleiches Volumen Aether, darauf ein wenig Salmiakgeist und schüttelt — die Mischung muss in zwei klare Schichten sich trennen, ohne wahrnehmbaren dauernden weissen Niederschlag, gegenfalls ist Cinchoninsalz beigemengt.

Salzsaures Chinin.

Chlorwasserstoffsaures Chinin, *Chinium chlorhydricum s. hydrochloricum s. hydrochloratum s. muriaticum.* Man vertheilt 3 Theile bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknetes officinelles schwefelsaures Chinin in der 12fachen Menge bis 50° erwärmten Wassers, fügt darauf eine Lösung von 1 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 2 Th. heissem Wasser hinzu und digerirt das Ganze unter öfterem Umrühren bei einer Temperatur von 50°. Man filtrirt hierauf durch vorher genässtes weisses Fliesspapier, süsst den im Filter zurückgebliebenen schwefelsauren Baryt mit warmem destillirten Wasser aus und lässt die vereinigten Filtrate in einer flachen Porcellanschaale in mässiger Wärme verdunsten, wobei das salzsaure Chinin nach und nach in kleinen, perlmutterglänzenden, nadelförmigen Krystallen anschiesst. Sobald nur noch wenig Flüssigkeit vorhanden ist, stellt man die Schaale an einem kalten Orte durch 24 Stunden bei Seite, bringt hierauf das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, entfernt durch Auswinden alle Mutterlauge und lässt die krystallinische Masse auf dem auseinandergebreiteten Seihetuche an einem mässig warmen Orte vollends

trocken werden. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $2\overset{+}{Ch}, HCl, 3HO = 387{,}5$. — 100 Th. enthalten folglich sehr nahe $83\frac{3}{4}$ % Chinin, also eine geringe Menge mehr als das verwitterte officinelle schwefelsaure Salz. Das salzsaure Chinin ist in 15 Th. kaltem Wasser, noch leichter in Weingeist und auch in Aether löslich. Die wässerige Lösung wird auch bei grosser Verdünnung durch salpetersaures Silberoxyd käsig weiss gefällt. Aetzammoniak verursacht einen weissen Niederschlag, welcher beim Erwärmen zusammenbäckt. Beim Erhitzen, ebenso gegen conc. Schwefelsäure und Aether, verhält es sich wie das schwefelsaure Salz. Salzsaures Chinin.

Baldriansaures Chinin. Baldriansaures Chinin, *Chinium valerianicum*. 3 Th. reines Chinin werden in der 5fachen Menge höchst rectificirtem Weingeist gelöst, dazu 1 Th. dreifach-gewässerter Baldriansäure zugefügt, die Mischung mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt und die Flüssigkeit hierauf in einer flachen Porcellanschaale mit Fliesspapier wohlbedeckt an einem 50° warmen Orte zur Verdunstung hingestellt. Das Salz schiesst in farblosen, perlmutterglänzenden, klinorhombischen Tafeln oder in weissen undurchsichtigen, sternförmig gruppirten Nadeln an, welche in 100 Theilen 51,41 Chinin, 14,72 Baldriansäure und 33,87 Wasser enthalten. Es riecht schwach nach Baldriansäure, schmeckt bitter, ist in 110 Th. kaltem Wasser, in Weingeist und Aether viel mehr löslich. Wird die wässerige Lösung über 50° erhitzt, so scheidet sich das baldriansaure Chinin zum Theil in Gestalt eines harzartigen, wasserärmeren Salzes aus, welches in Wasser sehr schwierig löslich ist.

Gerbsaures Chinin. Gerbsaures Chinin, *Chinium tannicum*. Ein Theil schwefelsaures Chinin wird in einem Becherglase mit 20 Theilen Wasser übergossen, darauf unter Umrühren mit einem dünnen Glasstabe verdünnte Schwefelsäure hinzugetröpfelt, bis alles Chininsalz zu einer klaren Flüssigkeit gelöst ist, und endlich von einer klar filtrirten wässerigen Lösung von Gallusgerbsäure so lange zugefügt, als noch eine Fällung stattfindet. Man wird das Dreifache oder etwas darüber von angewandtem verwittertem schwefelsaurem Chinin an Gerbsäure bedürfen. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuch von dichter weisser Leinwand, wäscht mit etwas kaltem Wasser aus und lässt auf unglasirten Thonplatten ausgebreitet an einem mässig warmen Orte trocken werden. Die trockene Masse wird gegen $3\frac{1}{2}$ Th. betragen, enthält somit in 100 Th. gegen 24 Th. Chinin. Zerrieben stellt das gerbsaure Chinin ein grünlichgelbliches Pulver dar, ist in Wasser sehr wenig, viel mehr in Weingeist löslich. Im feuchten Zustande geht es allmälig in lösliches gallussaures Chinin über. Dieselbe Umwandlung geht wahrscheinlich auch im thierischen Organismus vor sich.

Chinioidin. Das S. 355 erwähnte Chinioidin besteht nach der Untersuchung von Liebig zum grossen Theile aus amorphem Chinin, welches von dem gewöhnlichen Chinin nur durch den Mangel an Krystallisirbarkeit sowohl im reinen Zustande, als auch, wenn es mit Säuren verbunden, unterschieden ist. Man erhält es rein, d. h frei von allem Farbestoff, wenn man das rohe Chinioidin in sehr verdünnter Schwefelsäure löst, die Lösung filtrirt, mit kohlensaurem Natron fällt und den wohlausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit weingeistfreiem Aether behandelt, wodurch das reine amorphe Chinin mit Zurücklassung aller fremden Beimengungen aufgelöst wird. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die reine Substanz, welche zerrieben ein gelbliches Pulver darstellt. Die Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen gelben, dem Chininplatinsalz vollkommen gleichen Niederschlag. — Das Chinioidin des Handels stellt eine trockene, glänzende, harzähnliche, braune Masse dar, welche zwischen den Fingern erweicht, fast geruchlos ist und bitter schmeckt. Von reinem Wasser wird es nicht aufgelöst, wohl aber von schwefelsäurehaltigem Wasser und von Weingeist. Je geringer in beiden Fällen der Rückstand, um so reiner ist es. Nicht selten nämlich ist in demselben eine nicht unrehebliche Menge fremder Stoffe (Harze, Lakritzensaft u. dgl.) beigemischt, welche in dem einen oder dem andern der eben genannten Lösungsmittel nicht löslich sind.

β Chinin. J. van Heijningen hat bei der Untersuchung einer im holländischen Handel vorkommenden Chinoidinsorte eine organische Base aufgefunden, die sich von dem gewöhnlichen Chinin in mehreren Punkten unterscheidet, und dieselbe βChinin genannt. Man löst, behufs ihrer Gewinnung, das Chinoidin in wenig Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, entfärbt mit Thierkohle, fällt mit Ammoniak und löst den ausgewaschenen Niederschlag wieder mit Aether. Die mit $^1/_{10}$ Weingeist von 90 % vermischte ätherische Lösung setzt bei freiwilliger Verdunstung Krystalle von βChinin ab, welche durch Waschen mit Weingeist gereinigt werden. Das βChinin bildet grosse durchscheinende Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden; es ist in 1500 kaltem, in 750 kochendem Wasser, in 45 kaltem absoluten Weingeist, in 3,7 kochendem Weingeist und in 90 Theil. Aether löslich. Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab (Chinin lenkt nach links ab). Es schmilzt bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer harzigen Masse; es giebt mit Säuren leicht krystallisirende Salze; das basischschwefelsaure Salz gleicht dem schwefelsauren Chinin sehr, ist aber weit leichter in Wasser löslich (1:350). Die Lösung giebt mit Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färbung, wie das gewöhnliche Chinin (αChinin). In dem von v. Heijningen untersuchten Chinoidin war gegen 60 % von dieser Base enthalten, Winkler dagegen hat dieselbe in einer aus einer Chininfabrik bezogenen Mutterlauge von der Bereitung des schwefelsauren Chinins nicht auffinden können.

Chinidin.

(*Chinidium.*)

§ 231. Das Chinidin, auch Cinchonidin genannt, dessen Zusammensetzung nach Leers den Verhältnissen $C^{18}H^{11}NO$ entspricht, wurde vor einigen Jahren von Winkler in der mit dem Namen *China de Bagota* bezeichneten, der ächten Königschina sehr ähnlichen Rinde entdeckt und soll gegenwärtig von Chininfabrikanten zu dem Zwecke der Vermischung mit Chinin in grösseren Mengen aus dieser Rinde dargestellt werden. Chinidin.

Es ist in Wasser sehr wenig, in Weingeist dagegen in reichlicher Menge löslich; von kaltem Aether bedarf es das 147fache zur Lösung, also viel mehr als Chinin. Es bildet beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung farblose, glasglänzende, harte, gestreifte, prismatische Krystalle, welche bei 175° zu einer klaren, weingelben Flüssigkeit schmelzen, ohne Gewichtsverlust zu erleiden. Fein gepulvert mit Chlorwasser übergossen, löst es sich ohne besondere Erscheinung zu einer opalisirenden Flüssigkeit darin auf, welche beim Zusatz von Aetzammoniak wasserhell wird, aber nicht die mindeste grüne Färbung erleidet, während aus einer Cinchoninlösung das Chinchonin weiss ausgefällt und eine Lösung sowohl von gewöhnlichem Chinin als auch von βChinin (welches man wohl auch zuweilen mit dem Namen Chinidin bezeichnet hat) grasgrün gefärbt wird.

Verdünnte Säuren lösen das Chinidin sehr leicht auf und werden davon neutralisirt. Die Salze sind krystallisirbar, im Allgemeinen in Wasser löslicher, als die Chininsalze, auch in Weingeist sehr löslich, kaum in Aether. Säurefreie, einfach- und doppeltkohlensaure Alkalien veranlassen in der wässerigen Lösung der Chinidinsalze weisse pulverförmige Niederschläge, welche bei längerem Stehen krystallinisch erscheinen und in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich sind. Platinchlorid giebt einen orangegelben, Gerbsäure einen schmutziggelben Niederschlag, gelbes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung. Chinidinsalze.

Das basisch schwefelsaure Chinidin, *Chinidium sulfuricum,* welches bei 100° getrocknet gemäss der Formel $2\overset{+}{C}hd,HOSO^3$ zusammengesetzt ist, bildet sternförmig gruppirte, lange, seidenglänzende Nadeln, welche 16 Th. heissen und 130 Th. kalten Wassers zur Lösung erfordern. Ueberschüssige Säure macht die Lösung schillernd, wie beim Chinin. Manches im Handel vorkommende schwefelsaure Chinin soll von diesem Salze nicht unerhebliche Mengen beigemischt enthalten. Um dieses zu entdecken, wägt man 10 Gran von dem verdächtigen schwefelsauren Chinin ab, übergiesst es in einem Probircylinder mit 2 Drachm. destillirten Wassers, schüttelt eine zeitlang anhaltend, filtrirt in einen anderen Probircylinder ab und süsst den Rückstand im Filter noch mit 1 Dr. Wasser aus. Zu diesem Filtrate fügt man Schwefelsaures Chinidin.

$^1/_2$ Dr. reinen Aether und einige Tropfen Salmiakgeist zu, schüttelt abermals und lässt dann das Gemisch ruhig stehen, damit der Aether vom Wasser sich scheide. War das Chininsalz rein, so erscheinen nach einiger Zeit beide Flüssigkeitsschichten klar, gegenfalls hat sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein weisses Pulver abgeschieden, welches durch mehr Aether verschwindet, wenn es Chinidin, und dauernd bleibt, wenn es Cinchonin ist.

Aricin. Das Aricin ist von Pelletier in einer Chinarinde von unbekannter Abstammung, welche zuerst unter dem falschen Namen Calisayachina von dem peruanischen Hafen Arica (daher der Name) nach Bordeaux gekommen war, aufgefunden worden. Es ist dieselbe Rinde, welche man gegenwärtig unter dem Namen *China de Cusco vera* begreift, und worin Leverkoehn die von ihm Cusconin genannte Base aufgefunden hatte, die sich bei näherer Prüfung als mit dem Aricin von Pelletier identisch erwies. Es bildet lange, weisse, prismatische Krystalle, ist in Wasser kaum, leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich, schmilzt bei 188°, verkohlt in höherer Temperatur. Von concentrirter Salpetersäure wird es mit grüner Farbe gelöst. Das basische schwefelsaure Salz scheidet sich aus heissem Wasser als gelatinöse Masse ab.

Chinasäure. Ausser den Alkaloiden ist den Chinarinden auch eine besondere Säure, die Chinasäure, eigenthümlich, welche sich in der Rinde zum Theil mit Kalk, zum Theil mit dem einen oder dem andern von den Alkaloiden verbunden findet. Man gewinnt sie als Nebenproduct bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins; wenn der salzsaure Auszug der Chinarinde mit Kalkmilch gefällt worden, bleibt der chinasaure Kalk nebst Chlorcalcium in Auflösung. Die Flüssigkeit wird bis zur schwachen Syrupsdicke abgedampft und darauf mit dem vierfachen Volum starken Weingeistes, worin chinasaurer Kalk unlöslich ist, vermischt. Der hierdurch bewirkte Niederschlag wird mit starkem Weingeist ausgewaschen, dann mit reinem Wasser aufgenommen, die Lösung wird filtrirt, verdunstet und zum Krystallisiren durch längere Zeit ruhig bei Seite gestellt. Der gewonnene chinasaure Kalk wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Er bildet dann weisse, seidenglänzende, rhomboidale Blättchen oder aus solchen bestehende krystallinische Krusten, ist in 9 Theil. kalten Wasser löslich, enthält 9,3 % Kalk. Mittelst Kleesäure kann daraus die Chinasäure abgeschieden werden. Diese ist krystallisirbar, in Wasser sehr löslich, weniger in Weingeist, nicht in Aether; die krystallisirte Säure hat die Zusammensetzung $HO, C^{14}H^{10}O^{10} + HO$. Das erstere Wasser ist basisches Wasser und durch fixe Basis verdrängbar. Die Chinasäure ist besonders durch die interessanten Producte merkwürdig, zu deren Entstehung sie Veranlassung giebt, wenn sie entweder für sich allein, oder in Berührung mit oxydirenden Agentien der Destillation unterworfen wird. Unter diesen Producten sind besonders ausgezeichnet das Chinon, das farblose und das grüne Hydrochinon.

China-gerbstoff. In welcher Beziehung die Chinasäure zur Chinagerbsäure (Chinagerbstoff), deren Zusammensetzung nach Schwarz den Verhältnissen $C^{14}H^{8}O^{9}$ entspricht, steht, ist noch nicht ausgemittelt. Diese letztere ist eine amorphe, gelbliche Masse, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung bringt in Eisenoxydsalzlösungen einen graugrünen, in Brechweinsteinlösung einen grauen Niederschlag hervor, absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff, färbt sich dunkel und lässt sogenanntes Chinaroth fallen, welches auch schon in der Rinde prä-

existirt. Wird eine wässerige Lösung von Chinagerbstoff in der Wärme langsam verdampft, so erhält man als Rückstand ein rothbraunes, hartes Extract, welches, von Neuem mit Wasser übergossen, einen beträchtlichen Rückstand hinterlässt, der eine Verbindung von Chinagerbstoff mit Chinaroth ist, in welche Verbindung der Chinagerbstoff nach wiederholten Auflösungen und Verdampfungen ganz und gar verwandelt wird. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem Wasser löslich. Sie ist es, welche das Trübewerden des Chinadecoctes beim Erkalten veranlasst, ebenso beim Verdampfen des kaltbereiteten Chinaextractes sich bildet und beim Wiederauflösen desselben in kaltem Wasser sich abscheidet. Das Chinaroth selbst ist in Wasser fast unlöslich, löslich dagegen in Weingeist, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe. China-gerbstoff.

In der Königschina ist noch ausserdem eine dritte in Wasser unlösliche Säure enthalten, welche, weil sie zuerst in der von *Portlandia grandiflora* abstammenden Chinanovarinde aufgefunden wurde, die Namen Chinanovasäure, Chinanovabitter, Chinovin erhielt. Sie ist in Weingeist und Aether in der Wärme leicht löslich und wird daraus durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt, welche getrocknet und zerrieben ein weisses Pulver von intensiv bitterem Geschmacke geben, das von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst wird, mit den Alkalien gummiähnliche, in Wasser und Weingeist lösliche Salze, ebenfalls von bitterem Geschmacke, giebt und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{34}H^{26}O$ entspricht.

4. Alkaloide aus Solaneen.

§ 232. In mehreren der Familie der Solaneen angehörenden Pflanzen, welche durch eine starke betäubende Wirkung ausgezeichnet sind, kommen ebenfalls als Träger dieser Wirksamkeit alkalische Substanzen vor, welche je nach der Pflanzengattung mehrentheils in der Zusammensetzung und den speciellen Eigenthümlichkeiten verschieden sind. Es gehören dahin das Solanin in den Beeren des schwarzen Nachtschattens, in der ganzen Pflanze des Bittersüsses, in den Beeren und namentlich in den Keimen der in Kellern überwinterten Kartoffeln, das Atropin (Daturin) in allen Theilen des Stechapfels und der Tollkirsche, das Hyoscyamin in allen Theilen, besonders aber in den Früchten des schwarzen Bilsenkrautes, das Nicotin im Tabak. Diese Alkaloide sind, mit Ausnahme des letzteren, krystallisirbar und nicht flüchtig und namentlich durch eine eigenthümliche Wirkung auf die Pupille, welche, davon berührt, eine mehr oder weniger lang andauernde Erweiterung erleidet, charakterisirt. Als Arzneimittel sind bis dahin das Atropin und Nicotin in Anwendung gekommen. Alkaloide aus Solaneen.

Atropin.

(*Atropium.*)

§ 233. Man wendet zu dessen Gewinnung vorzugsweise die Wurzel von *Atropa Belladonna* an und verfährt zu diesem Zwecke folgendermaassen: 24 Th. trockene Belladonnawurzeln werden höchst fein gepulvert, mit 60 Th. Weingeist von 86—90 % mehrere Tage digerirt, stark ausgepresst, dies nochmals mit einer Atropin.

Atropin. gleichen Menge desselben Weingeistes wiederholt, die vereinigten und filtrirten Tincturen mit 1 Th. pulverig trockenem Kalkhydrat durch Anreiben hinreichend vermengt, während 24 Stunden öfters geschüttelt, dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise bis zum geringen Ueberschusse versetzt, die vom entstandenen Gyps abgeschiedene Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, bis zur Hälfte oder etwas mehr abdestillirt, der Rückstand mit 6—8 Th. reinen Wassers verdünnt und das Ganze sehr gelinde bis zur Verdunstung allen Weingeistes erwärmt. Die rückständige, durch Filtriren nöthigenfalls geklärte und bis auf 3 ½—2 Th. vorsichtig eingeengte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali, am besten in flachen Gefässen, tropfenweis und unter gelindem Umrühren der Flüssigkeit so lange versetzt, bis diese schmutzig getrübt wird, und nun einige Stunden in Ruhe gelassen, um vorweg ein gelbliches Harz abzuscheiden, welches der geistigen Lösung ein schillerndes Ansehen ertheilt und der Krystallisation des Atropins sehr hinderlich ist; die abgegossene Flüssigkeit wird hierauf noch weiter mit aufgelöstem kohlensauren Kali versetzt, so lange sie noch getrübt wird, dann sich selbst überlassen. Nach 12—24 Stunden ist die Mischung gallertartig geworden und zeigt nicht selten auf ihrer Oberfläche oder in der Masse weisse sternartige Punkte von krystallisirtem Atropin. Beim Umrühren sinkt die Masse zusammen, sie wird auf ein Filter gegeben, der Inhalt des Filters durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt, dann mit Wasser zu einem Teige zerrieben, abermals durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier isolirt, getrocknet, in seinem fünffachen Gewichte Alkohol aufgelöst, die Auflösung filtrirt, in ihr 6- bis 8faches Volum reines Wasser ausgegossen und der überflüssige Weingeist verdunstet. Nach 12—24 Stunden findet sich das Atropin, bei einem richtigen Verhältnisse der geistigen Lösung zu dem Wasser, büschelförmig krystallisirt und von hellgelber Farbe, sonst aber erscheint es schmutziger und sehr verworren angeschossen. Nach dem Abspülen mit wenigem Wasser wird es auf Fliesspapier gelegt und getrocknet. Die erhaltenen Krystalle noch einmal in dieser Weise mit Alkohol und Wasser behandelt, geben ein fast weisses und regelmässig krystallisirtes Alkaloid. — 12 Unzen Belladonnawurzeln geben eine Ausbeute von etwa 20 Gran reinem Atropin.

Eigenschaften. Das Atropin bildet zarte, locker zusammengehäufte, nadelförmige Krystalle, welche bei + 90° zu einer klaren, durchsichtigen, beim Erkalten brüchigen Masse schmelzen. Bei 140° wird ein Theil unzersetzt verflüchtigt. Auf Platinblech an der Luft erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich auf unter Ausstossen weisser Nebel, entflammt sich dann und brennt mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden Kohle, die bei weiterem

Erhitzen vollständig verschwindet. Auf einem Uhrglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich nur schwach röthlichgelb. Es ist in 300 Th. kalten Wassers, viel mehr in Weingeist, weniger in Aether löslich. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, neutralisirt Säuren. Die Atropinsalze sind schwierig krystallisirbar, in Wasser und Weingeist sehr leicht, in Aether wenig löslich. Das Verhalten des salzsauren Atropins gegen Reagentien ist nach v. Planta folgendes: Verhalten des Atropins gegen Reagentien.

Kali, Ammoniak und kohlensaures Natron erzeugen nur bei grosser Concentration pulverige Niederschläge, die sich im Ueberschuss des Reagens leicht lösen. Kohlensaures Ammoniak, so wie doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen keine Niederschläge. Goldchlorid giebt einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid einen pulverigen, harzig zusammenballenden, in Salzsaure sehr leicht löslichen Niederschlag. Gallustinctur und Gerbsäure geben erst auf Zusatz von Salzsäure einen dichten, flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss der Salzsäure wenig löst. Pikrinsalpetersäure giebt einen schwefelgelben, pulverigen Niederschlag. Iodkalium und Rhodankalium geben keinen Niederschlag, Iodtinctur einen kermesbraunen, Iodsäure in der Kälte keine Färbung. — Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Atropins entsprechen den Verhältnissen $C^{34}H^{23}NO^{6} = 289$.

Nicotin.

(Nicotium.)

§ 234. Das Nicotin findet sich mit organischen Säuren verbunden in allen Theilen der Tabakspflanze. Das frisch getrocknete Kraut enthält je nach den Localitäten zwischen 1—6 %. Der zum Rauchen und Schnupfen vorbereitete Tabak ist aber meist ärmer daran als das ursprüngliche Material, indem bei dessen Bearbeitung sehr viel davon zerstört, theils auch verflüchtigt wird. Man kann das Nicotin aus dem Tabakskraute in ähnlicher Weise isoliren, wie das Coniin aus dem Schierlingssamen (vgl. § 239), doch wird zur Trennung des schwefelsauren Salzes vom schwefelsauren Ammoniak kein Aether, sondern nur Weingeist angewandt. Die Zusammensetzung und das Aequivalent entsprechen den Verhältnissen $C^{10}H^{7}N = 81$. Nicotin.

Im reinen Zustande ist das Nicotin eine durchsichtige, farblose, ölähnliche Flüssigkeit von starkem Tabaksgeruche, scharfem brennenden Geschmake und in hohem Grade giftig. Es siedet bei ungefähr 200° und destillirt über, gleichzeitig wird aber ein Theil zersetzt, mit Wasserdämpfen dagegen ist es ohne alle Zersetzung leicht verdampfbar; es ist schwerer als Wasser, darin ziemlich löslich, mit Aether und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit Baumöl, aber nicht mit Terpentinöl, worin es

Nicotin. unlöslich ist. Von Chlorgas wird es unter Bildung einer blutrothen Flüssigkeit, die im Sonnenlichte farblos wird, zersetzt. Eben so zersetzend wirken concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure, doch ohne besonders auffallende Färbung zu veranlassen.

Die Nicotinsalze sind geruchlos, haben aber einen unangenehmen, brennenden Tabaksgeschmack; sie sind zum Theil krystallisirbar, lösen sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, werden in concentrirter Lösung durch Platin- und Quecksilberchloridlösung gefällt.

5. Alkaloide aus Colchicaceen und Ranunculaceen.

§ 235*a*. Arzneilich sind diese Alkaloide durch eine grosse Schärfe, chemisch durch schwierige Krystallisirbarkeit charakterisirt. Sie erscheinen mehrentheils als amorphes Pulver, welches in der Wärme zusammenbäckt. Es gehören dahin das Veratrin, in den Sabadillsamen und in der weissen Niesswurzel enthalten und ganz besonders durch seine das heftigste Niesen erregende besondere Eigenthümlichkeit ausgezeichnet; das Sabadillin, ebenfalls in den Sabadillsamen enthalten und chemisch zunächst durch seine Unlöslichkeit in Aether und Auflöslichkeit in Ammoniak vom Veratrin unterschieden; das Jervin, gleichzeitig mit Veratrin in der weissen Niesswurzel vorkommend und von diesem zunächst durch die geringe Löslichkeit der schwefelsauren Verbindung abweichend; das Colchicin in den Samen der Herbstzeitlose; das Delphinin in den Stephanskörnern; das Aconitin in den verschiedenen Arten des Sturmhutes. Von diesen Alkaloiden sind bis jetzt nur das Veratrin, das Colchicin und das Aconitin unmittelbar in arzneiliche Anwendung gekommen.

Veratrin.

(*Veratrinum.*)

Veratrin. § 235*b*. Die von den Samenhüllen befreiten Sabadillsamen werden auf eine zweckmässige Weise zerquetscht, darauf mit kochendem Wasser, zu welchem man auf 4 Pfund Samen 1 Unze concentrirte Schwefelsäure zugefügt, zu wiederholten Malen übergossen und durch Digestion ausgezogen. Die vereinigten, klar abgegossenen Auszüge werden im Wasserbade bis zur Syrupsdicke concentrirt, der Rückstand darauf mit der 4- bis 5fachen Menge höchst rectificirten Weingeistes innigst gemischt. Die weingeistige Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand noch einige Male mit Weingeist behandelt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden mit doppelt so viel staubigem Kalkhydrat, als concentrirte Schwefelsäure angewandt worden, versetzt und die Mischung unter öfterem Schütteln durch 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Bodensatz in dem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst und

von dem Filtrate der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser, wozu man $^1/_{10}$ concentrirten Essig zugesetzt, aufgenommen, die Lösung mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so lange als noch dadurch eine Trübung stattfindet, oder etwas darüber, darauf filtrirt und aus dem Filtrate alles Blei durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Die Flüssigkeit wird hierauf nochmals filtrirt, das in dem Filter zurückgebliebene Schwefelblei mit Wasser ausgesüsst und die gewonnene klare und fast farblose Lösung mit einem Ueberschuss von Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch das Veratrin niedergeschlagen, das Sabadillin aber in Auflösung zurückgehalten wird. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum gegeben, auf demselben sorgfältig mit destillirtem Wasser abgewaschen, das Filter dann auf einem trockenen Dachziegel ausgebreitet und der Inhalt an einem mässig warmen Orte trocken werden gelassen. Die Masse wird dann mit grosser Vorsicht zerrieben. Bereitung des Veratrins.

Das also gewonnene Veratrin stellt ein rein weisses, zuweilen auch grauweisses Pulver dar, schmeckt brennend scharf, aber nicht bitter, und erregt, in geringster Menge in die Nase kommend, das heftigste Niesen. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es leicht und gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden gelben Masse. Höher erhitzt, wird es zersetzt, verkohlt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform. Auf einem Uhrglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und mittelst eines Glasstabes umgerührt, wird es aufgelöst zu einer Flüssigkeit, deren Anfangs hellgelbe Farbe allmälig dunkelgelb, rothgelb, schön carmoisinroth und nach längerer Zeit violett wird. (Sabadillin giebt unter ähnlichen Verhältnissen zuletzt eine braunrothe Flüssigkeit.) Verdünnte Säuren lösen das Veratrin leicht auf und können dadurch neutralisirt werden. Die Lösung wird durch säurefreie und einfach-kohlensaure Alkalien weiss gefällt, der Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich (Sabadillin ist in Ammoniak löslich); zweifach-kohlensaure Alkalien bringen keinen Niederschlag hervor. Die mittelst verdünnter Salzsäure bewirkte Veratrinlösung wird durch Platinchlorid nicht getrübt, sehr stark aber durch Gallustinctur. Dessen Eigenschaften.
— Man erkennt das Veratrin als solches an der Gesammtheit des eben beschriebenen chemischen Verhaltens. Die Reinheit giebt sich durch die vollständige Verbrennlichkeit, die leichte und vollständige Auflöslichkeit in Weingeist und verdünnter Salzsäure und das Nichtgetrübtwerden der letzteren Lösung durch Platinchlorid zu erkennen. Erkennung und Prüfung.

In neuerer Zeit ist es G. Meck gelungen, das Veratrin krystallisirt zu erhalten, und zwar mitunter in $^1/_2$ Zoll grossen Krystallen, welche die Gestalt von rhombischen Prismen zeigten, Anfangs vollkommen farblos und durchsichtig erscheinen, an der

Krystallisirtes Veratrin. Luft aber bald verwittern, porcellanartig und leicht zerreiblich werden. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbten sie sich erst gelb, dann schön carmoisinroth. Mit concentrirter Salzsäure gaben sie beim Erwärmen eine tiefdunkelviolette Lösung. Die mittelst verdünnter Salzsäure bewirkte Lösung gab mit aufgelöstem Goldchlorid in Ueberschuss versetzt einen Niederschlag, welcher in heissem Weingeist sich löste und beim Erkalten in gelben, seidenglänzenden, feinen Krystallen sich ausschied. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entsprach den Verhältnissen: $C^{64}H^{52}N^{2}O^{16}$, HCl + $AuCl^{3}$. Das bei + 100" getrocknete neutrale schwefelsaure Salz hatte die Zusammensetzung: $C^{64}H^{52}N^{2}O^{16}$, $HOSO^{3}$. Aus diesen beiden Formeln ergiebt sich für das Veratrin die Aequivalentzahl 592.

Colchicin.

(*Colchicinum.*)

Colchicin. § 236. Die gemahlenen oder zerstossenen Samen werden mit starkem Weingeist, dem auf 1 Pfd. Samen 1 Drachme in Wasser gelöste Kleesäure zugesetzt ist, in der Siedehitze ausgezogen. Die erkalteten Auszüge werden filtrirt, Wasser zugefügt und der Weingeist davon abdestillirt. Der wässerige Rückstand wird durch 24 Stunden bei Seite gestellt und darauf durch Filtration von dem abgeschiedenen Oel und Harz getrennt. Die Filtrate werden im Wasserbade verdunsten gelassen, der Rückstand wird mit höchst rectificirtem Weingeist aufgenommen und die Flüssigkeit abermals filtrirt. In das Filtrat wird halbsoviel gebrannte Magnesia eingerührt, als man ursprünglich krystallisirte Kleesäure verbraucht, darauf der Weingeist abdestillirt oder verdunstet und der Rückstand zu wiederholten Malen mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug wird bis auf Weniges abdestillirt, der Rest in eine Porcellanschaale abgegossen, darin im Wasserbade vollends eingetrocknet und dann zu Pulver zerrieben. Die Ausbeute beträgt vom Pfunde Samen gegen 20 Grane.

Das Colchicin stellt ein amorphes gelbliches Pulver, oder, wenn es durch langsames Verdunsten der Lösung in schwachem Weingeist gewonnen worden, ein lockeres krystallinisches Pulver dar, meist von blassgelblicher Farbe; im Zustande absoluter Reinheit ist es jedoch farblos und bildet zarte Krystallnadeln. Es wirkt nicht niesenerregend. Der Geschmack ist sehr bitter, hintennach kratzend. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch, wird durch Platinchlorid mit gelber, durch Gallustinctur mit weisser Farbe gefällt, durch Iodtinctur kermesfarben verdickt. Es wird durch Salpetersäure tief violett, dann indigblau, endlich grün und zuletzt gelb, durch concentrirte Schwefelsäure gelblichbraun gefärbt. Auf Platinblech erhitzt, brennt es mit heller Flamme, giebt eine voluminöse Kohle, welche bei anhaltendem Glühen endlich vollkommen verschwindet.

Aconitin.

(*Aconitinum.*)

§ 237. Man verwendet zur Gewinnung von Aconitin das frisch getrocknete Kraut von wildwachsendem *Aconitum Napellus* und verfährt dabei ganz wie bei Darstellung von Veratrin aus dem Sabadillsamen. Aconitin.

Das Aconitin ist ein weisses oder auch grauweisses Pulver, schmeckt scharf und hintennach kratzend, nebenbei schwach bitter. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, wird unter Ausstossung entzündlicher Dämpfe zersetzt, verkohlt und verbrennt endlich ohne Rückstand. In kaltem Wasser ist es, wenn rein, nur wenig löslich, leicht dagegen in reinem Weingeist, etwas weniger in Aether. Auf einem Uhrglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zusammen, wird endlich beim Umrühren mit einem Glasstabe zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, deren Farbe allmälig, ohne carmoisinroth zu werden, in schmutzigviolettroth übergeht. Verdünnte Säuren lösen das Aconitin leicht auf und können dadurch neutralisirt werden. Ammoniak, säurefreies und kohlensaures Kali fällen die Lösung des Aconitins in Salzsäure weiss, der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Reagens nicht löslich. Kohlensaures Ammoniak und doppeltkohlensaures Natron veranlassen keine Fällung, ebenso Platinchlorid. Iodtinctur giebt einen kermesbraunen, Gallustinctur einen dichten flockigen, Pikrinsäure einen dichten schwefelgelben Niederschlag. — Man erkennt das Aconitin als solches an dem eben beschriebenen Gesammtverhalten. Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Verbrennlichkeit, der sehr geringen Löslichkeit in Wasser und der leichten und vollständigen Löslichkeit in stärkstem Weingeist, Aether und salzsäurehaltigem Wasser und dem Nichtgetrübtwerden der letzteren Lösung durch Platinchlorid.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Aconitins entsprechen nach v. Planta den Verhältnissen: $C^{60}H^{47}NO^{14} = 533$.

6. Kaffeïn. Theobromin.

§ 238. Das Kaffein ist zu $^1/_4$ bis 1 % in den Kaffeebohnen, zu $^1/_2$ bis $^3/_4$ % im grünen Thee, zu 4 % im Guarana (den zusammengekneteten Früchten von *Paullinia sorbilis*) und ausserdem in den Blättern von *Ilex paraguayensis*, dem sogenannten Maté der Brasilianer, enthalten, und merkwürdiger Weise werden diese von sehr verschiedenen Pflanzenfamilien (Rubiaceen, Camelliaceen, Sapindaceen, Ilicineen) abstammenden vegetabilischen Producte in den verschiedensten Ländern zu gleichem diätetischen Zwecke benutzt. Kaffein.

Behufs der Gewinnung von Kaffein werden gewöhnlich die Kaffeebohnen benutzt. Dieselben werden gemahlen, mit starkem Weingeist zu wiederholten Malen ausgezogen, der Auszug wird

Bereitung und Eigenschaften des Kaffeins. kalt mit trockenem Kalkhydrat geschüttelt, filtrirt und vom Filtrate der Weingeist abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt während des Erkaltens das Kaffein heraus. Es bildet lange, biegsame, seidenglänzende, haar- und nadelförmige, farblose Krystalle, schmilzt bei 177^0 und sublimirt bei 384^0. Es ist in 94 kaltem, viel mehr in siedendem Wasser, auch in Weingeist, Aether und Chloroform löslich; die wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt nicht alkalisch. Es geht mit manchen Säuren Verbindungen ein, welche aber schon durch Wasser zersetzt werden. Die elementare Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{16}H^{10}N^4O^4$; das Verhalten gegen oxydirende Agentien (Alkalien, Salpetersäure, Chlor), welches eine merkwürdige Aehnlichkeit mit dem der Harnsäure darbietet, weist jedoch auf eine ziemlich complexe nähere Zusammensetzung hin. Wird nämlich Kaffein mit Natronkalk bis auf 180^0 erhitzt, so tritt es an letzteren Cyan ab, während Methylen-Ammoniak (Methylin, Methylamin) entweicht. — Mit Baryt gekocht giebt es kohlensauren, ameisensauren und cyansauren Baryt. — Mit Salpetersäure aufgelöst und verdunstet, hinterlässt es eine gelbe Masse, die durch Ammoniak roth wird, in Wasser mit rother Farbe sich löst, aber durch Kali keine Bläuung erleidet. — In Wasser zerrührt der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, entstehen je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene sehr interessante Producte. Zunächst entsteht neben chlorwasserstoffsaurem Methylin ein chlorhaltiges Substitutionsproduct, gechlortes Kaffein = $C^{16}{}^{H^9}_{Cl}N^4O^4$, welches in Wasser und Weingeist löslich ist und in Nadeln krystallisirt; sodann tritt Chlorcyan auf, welches sofort wieder in Kohlensäure, Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, und eine eigenthümliche,
Amalinsäure. stickstoffhaltige Säure, A m a l i n s ä u r e = $C^{12}H^7N^2O^8$, welche in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Alloxan hat und mit Luft und Ammoniakgas in Berührung ein dem M u r e x i d höchst ähnliches Product liefert, dem daher auch der Name M u r e x o i n beigelegt worden ist. Seine Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{36}H^{23}N^{10}O^{15}$. Nach diesen und noch anderen damit übereinstimmenden Verhältnissen erscheint das Kaffein als eine gepaarte Verbindung von c y a n w a s s e r s t o f f s a u r e m M e t h y l i n (C^2H^2Ak, HCy) mit einem Körper von der Zusammensetzung = $C^{12}H^4N^2O^4$, welcher sich als Harnsäure betrachten lässt, worin das Urenimid durch C^4H^4 ersetzt ist.

Theobromin. Das in den Cacaobohnen enthaltene T h e o b r o m i n enthält auf dieselbe Anzahl von Stickstoff- und Sauerstoffäquivalenten C^2H^2 weniger als Kaffein und verhält sich auch gegen Reagentien diesem sehr ähnlich. Merkwürdigerweise erfahren auch die Cacaobohnen, von einem zur Familie der Büttneriaceen gehörenden Baume abstammend, dieselbe Anwendung wie die Kaffeebohnen, der grüne Thee u. s. w.

7. Coniin.

(*Coniinum.*)

§ 239. Das **Coniin** findet sich in allen Theilen des gefleckten Schierlings, am reichlichsten in den noch nicht ganz reifen Samen, daher man auch vorzugsweise diese letzteren zur Gewinnung des Coniins anwendet. Zu diesem Behufe werden die zerquetschten Samen mit 6 Th. Wasser und etwa $^1/_4$ ihres Gewichtes Kaliflüssigkeit destillirt, so lange das Ueberdestillirende noch merklich alkalisch reagirt. Das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und darauf im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Die rückständige Masse wird in einem passenden Gefässe mit einem Gemisch aus 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist von 90 % übergossen, das Ganze tüchtig umgeschüttelt, dann absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abfiltrirt und mit dem Rückstande dieselbe Behandlung noch zweimal wiederholt. In die ätherische Flüssigkeit ist das schwefelsaure Coniin übergegangen, das Ungelöste besteht zum grössten Theile aus schwefelsaurem Ammoniak. Die erstere Lösung wird zur Wiedergewinnung des Aethers und des Weingeistes aus dem Wasserbade destillirt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und zur Entfernung des noch rückständigen Weingeistes in einer offenen Porcellanschaale im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Die syrupsdicke Masse wird in eine Flasche von passender Grösse gegeben, etwa die Hälfte ihres Gewichts concentrirte Natrumlauge und darauf Aether zugefügt. Das Ganze wird wohl umgeschüttelt, dann klären gelassen, der Aether abgegossen, der Rückstand nochmals mit Aether behandelt und sämmtliche ätherische Flüssigkeiten endlich aus dem Wasserbade abdestillirt. Sobald aller Aether entfernt ist, lässt man erkalten, giesst das zurückgebliebene Coniin in eine kleinere tubulirte Retorte über, fügt grobzerstossenes Glas in linsengrossen Stücken soviel hinzu, dass es fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht, und destillirt dann bei gut abgekühlter Vorlage aus dem Sandbade bis zur Trockene ab. Das Product wird von 10 Pfund frisch getrockneten Samens 12—15 Drachmen betragen. Vorkommen und Gewinnung des Coniins.

Das reine Coniin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von höchst durchdringendem Schierlingsgeruche, scharfem, widerlichem Geschmack, siedet bei 170°, besitzt ein spec. Gew. = 0,89, löst sich in ungefähr 100 Th. Wasser auf, nimmt selbst bei niederer Temperatur $^1/_4$ seines Gewichtes Wasser auf; diese Lösung trübt sich in der warmen Hand. Es ist ferner löslich in Aether, Weingeist, Chloroform und Oelen. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Gallustinctur getrübt, fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Silberoxyd, welches in einem Ueberschuss von Coniin löslich ist. Platinchlorid bringt keine Trübung hervor; wird aber zu einer weingeistigen Coniinlösung Eigenschaften.

Verhalten des Coniins gegen Reagentien.

Platinchlorid zugefügt, so entsteht ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag von Coniinplatinchlorid, welcher in Wasser, nicht aber in Weingeist löslich ist. Von Alkalien wird das Coniin nicht verändert, dieselben vermindern aber seine Löslichkeit in Wasser. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es rasch zerstört. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine purpurrothe Farbe an, die nach und nach olivengrün wird. Concentrirte Salpetersäure in geringer Menge färbt es blutroth; bei grösserem Zusatz kommt die Mischung in's Kochen und färbt sich unter Entwickelung von salpeteriger Säure orange. Mit Chlorgas erhitzt es sich und bildet weisse Nebel, wird dunkelgrün, später braun und extractartig. Mit Iod bildet es unter Erwärmung dicke, weisse Nebel und färbt sich blutroth; durch mehr Iod wird es schön grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Licht schwarzroth, endlich dick und extractartig. Verdünnte Säuren werden vom Coniin neutralisirt. In fester Form und rein lassen sich die Coniinsalze aber nur durch Verdunsten ihrer Lösung im luftleeren Raume erhalten. Sie sind dann farblos, schwierig krystallisirbar, das salzsaure Salz ist leicht krystallisirbar (Wertheim), leicht löslich in Wasser und Weingeist und auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether, nicht in reinem Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Iodlösung einen saffrangelben Niederschlag, der bald wieder verschwindet, wird durch Gallustinctur, durch Platinchlorid nur bei grosser Concentration flockig gefällt; mit Alkalien entwickelt die Lösung alsbald den eigenthümlichen Geruch des Coniins.

Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Coniins entsprechen den Verhältnissen $C^{16}H^{15}N = 125$, wozu in dem Coniinhydrat noch 4 Aeq. Wasser kommen. In Berührung mit der Luft färben sich das Coniin und dessen Salze dunkel, es verharzt und gleichzeitig entsteht Buttersäure. Letzteres findet besonders in hohem Grade statt, wenn Coniin der Einwirkung starker, oxydirender Agentien unterworfen wird. Dieses Verhalten spricht zu Gunsten der Ansicht, dass das Coniin den Imidbasen (vgl. S. 335) angehöre und dessen nähere Zusammensetzung der rationellen Formel $N\left\{\begin{matrix}H\\2\,C^8H^7\end{matrix}\right.$ entspreche, d. h. dass es Ammoniak sei, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aequivalente Butyryl (C^8H^7) ersetzt sind, dass es somit Butyrylimidin sei.

Conitrin.

Neuerdings ist es Wertheim in Pesth gelungen, aus dem *Conium maculatum* noch eine zweite organische Base abzuscheiden, welche krystallisirbar, aber ebenfalls flüchtig ist. Wertheim hat diese neue Base Conitrin genannt und ihre Zusammensetzung im wasserleeren Zustande den Verhältnissen $C^{16}H^{17}NO^2$ entsprechend gefunden. Durch wasserentziehende Mittel lässt sich daraus flüssiges Coniin darstellen.

Stickstoff und Kohlenstoff.

Cyan.

C^2N oder $Cy = 26$.

§ 240. Kommt Kalium im Entstehungsmomente mit Kohlenstoff und Stickstoff in Wechselwirkung, so werden diese beiden dadurch disponirt, zu einem Körper sich zu verbinden, welcher dem Kalium gegenüber den Sauerstoff zu vertreten vermag, d. h. als Oxygenoid sich verhält. Man hat dieses zusammengesetzte Oxygenoid Cyan genannt, weil es, mit Eisen in gewissen Verhältnissen verbunden, einen schön blauen Körper (das sogenannte Berlinerblau) bildet; es entsteht folglich Cyankalium oder Kaliumcyanür. Dieses ist z. B. der Fall, wenn stickstoffhaltige Kohle, also verkohlte thierische Substanzen, z. B. Blutkohle, Hornkohle, Lederkohle u. dgl., mit kohlensaurem Kali gemengt geglüht werden. In dem Glührückstand ist Cyankalium enthalten. Durch Behandlung mit Wasser wird letzteres gleichzeitig mit den übrigen aus den Materialien abstammenden, in Wasser löslichen Einmengungen aufgelöst. Diese Lösung nannte man früher Blutlauge (*Lixivium sanguinis*), weil man sich vorzugsweise der Blutkohle zu deren Bereitung bediente. Die in eisernen Kesseln eingedampfte Blutlauge liefert durch Abkühlen ein krystallisirtes Salz, das sogenannte Blutlaugensalz, von dem man in früherer Zeit glaubte, dass es in der Blutlauge bereits fertig gebildet enthalten sei, daher auch der Name. Spätere Untersuchungen ergaben jedoch, dass es in Folge einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem in der Blutlauge enthaltenen Cyankalium und dem Material der eisernen Kessel entstehe, daher auch diese bei solchem Verfahren sehr rasch zerstört werden. Man erkannte, dass das Blutlaugensalz eine Verbindung sei von Cyankalium mit Cyaneisen, daher auch dessen neuerer Name Cyaneisenkalium oder Kaliumeisencyanür. Nachdem in neuerer Zeit vielfach die Bildung von Cyankalium auf Kosten atmosphärischen Stickstoffs beobachtet worden, z. B. beim Hochofenprocesse, ist es auch gelungen, dasselbe durch Weissglühen von mit kohlensaurem Kali getränkter vegetabilischer Kohle in entsauerstoffter atmosphärischer Luft in grossem Maassstabe zu erzeugen und nachträglich auf nassem Wege durch Digestion mit feingemahlenen eisenoxydulhaltigen Mineralien (Magneteisenstein, Spatheisenstein) in Cyaneisenkalium zu verwandeln. Durch Behandlung dieses letzteren mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd kann dessen Cyan auf Quecksilber übertragen und Cyanquecksilber gewonnen werden, aus welchem das Cyan auf ähnliche Weise sich trennen lässt, wie der Sauerstoff vom Quecksilberoxyd.

Bildung von Cyan.

Was man unter Blutlauge versteht.

Das Cyan ist isolirbar.

Das Cyan hat seinen Namen daher, dass es, wie oben erwähnt, einen Bestandtheil des sogenannten Berlinerblau's oder Preussisch-

blau's, das im Wesentlichen aus Cyan und Eisen besteht und dessen Entdeckung zunächst die Entdeckung des Cyans veranlasste, ausmacht. Früher wurde es *Principium tingens Coerulei berolinensis* (Scheele), dann *Cyanogenium* (Gay-Lussac), also blauerzeugender Stoff oder Blaustoff genannt. Es ist unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas, von widerlichem stechenden Geruche, unathembar, giftig, durch Druck und Kälte verflüssigbar, in sehr niederer Temperatur sogar krystallisirbar, lässt sich entzünden und verbrennt mit purpurfarbener Flamme zu Kohlensäure unter Abscheidung von Stickgas. Beim Hinüberleiten über glühendes Kupferoxyd liefert es genau 2 Vol. Kohlensäuregas auf 1 Vol. Stickgas. Das Gewicht eines Vol. Wasserstoffgases = 1 gesetzt, wiegen 1 Vol. Stickgas 14 und 2 Vol. Kohlensäuregas 44. Nun sind aber in 44 Gewichtsth. Kohlensäuregas 12 Gewichtsth. Kohlenstoff enthalten, folglich sind im Cyan Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse von 12 : 14 enthalten, und dies entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen C^2N, wofür man auch der Kürze halber Cy schreibt. Auf räumliche Verhältnisse bezogen, drückt dies 2 Vol. Cyangas aus, und in der That sind auch diese einem Vol. Sauerstoffgas äquivalent, denn dieselbe Menge Kalium z. B., welche bei der Verwandlung in Kali ein gewisses Vol. Sauerstoff verzehrt, verzehrt in Cyangas verbrannt von diesem letzteren ein doppelt so grosses Volum, daher auch zuweilen das Aequiv. des Cyans = 26 durch Ȼy oder Cy^2 ausgedrückt wird, ganz in derselben Voraussetzung, dass H nicht 1 Aeq., sondern 1 Vol. Wasserstoff, folglich $\frac{1}{2}$ Aequivalent bedeutet.

Aeltere Namen des Cyans und dessen Zusammensetzung.

Chemische Verhältnisse des Cyans.

Das Cyan ist, wie Chlor, Brom, Iod, sowohl säurebildend, als auch säurungsfähig. Die sogenannte Blausäure ist Wasserstoff, durch Cyan gesäuert, also *Cyanidum hydricum* = HCy, die Cyansäure ist Cyan durch Sauerstoff gesäuert, also *Acidum cyanicum* = CyO. Mit den Metallen vereinigt sich das Cyan theils unmittelbar (Kalium, Natrium), theils mittelbar, so z. B. durch Zusammenbringen von Cyanwasserstoff mit in Wasser oder Weingeist gelösten (Kaliumoxyd), oder in Wasser suspendirten (Quecksilberoxyd), oder in verdünnter Essigsäure gelösten (Zinkoxyd) Metalloxyden, oder endlich durch Wechselzersetzung von löslichen Cyanmetallen und anderen Metallsalzen, zu Cyanmetallen (*Cyaneta*), früher irrthümlich auch blausaure Salze (*Sales hydrocyanici s. borussici*) genannt.

Cyanalkalimetalle.

Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich und werden dadurch je nach der Quantität des Wassers mehr oder weniger vollständig zersetzt in Oxydhydrate und Cyanwasserstoff, daher auch ihre grosse Giftigkeit. Von den Schwermetallen verbinden sich einige in mehreren Verhältnissen mit Cyan, so z. B. das Eisen. Die cyanärmste Verbindung wird in solchem Falle Cyanür,

z. B. Eisencyanür, *Cyanetum ferrosum*, die cyanreichere Cyanid, z. B. Eisencyanid, *Cyanetum ferricum*, genannt. Nur sehr wenige Cyanschwermetalle sind in Wasser löslich, so Cyanquecksilber und Cyancadmium. Manche werden durch verdünnte Sauerstoffsäuren leicht zersetzt unter Erzeugung von Cyanwasserstoff (z. B. Cyanzink), andere nur sehr schwierig (z. B. Cyaneisen, Cyansilber); die ersteren wirken daher giftig, die letzteren nicht. — Die Cyanmetalle sind ausgezeichnet durch die Neigung, sich untereinander zu Doppelcyanmetallen zu vereinigen, von denen diejenigen, welche aus einem Cyanschwermetalle und einem Cyanalkalimetalle bestehen, mehrentheils in Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich sind. Chlorwasserstoffsäure damit erhitzt, veranlasst jedoch in den allermeisten Fällen die Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, welche leicht durch den Geruch und an den dieser Säure eigenthümlichen Reactionen (vgl. § 243) erkannt werden kann. Das wichtigste unter diesen Doppelcyanmetallen ist das mehrerwähnte Blutlaugensalz, insofern es als Material dient zur Gewinnung der meisten übrigen Cyanverbindungen. Es ist Cyankalium + Eisencyanür mit Krystallwasser, entsprechend den Verhältnissen $2KCy + FeCy + 3HO = 211{,}24$. Der theoretische Name ist Kaliumeisencyanür, *Cyanetum ferroso-kalicum* (vgl. § 278). Cyanschwermetalle.

Cyanwasserstoff.

H,C^2N oder $HCy = 27$.

(*Cyanidum hydricum s. Acidum cyanhydricum.*)

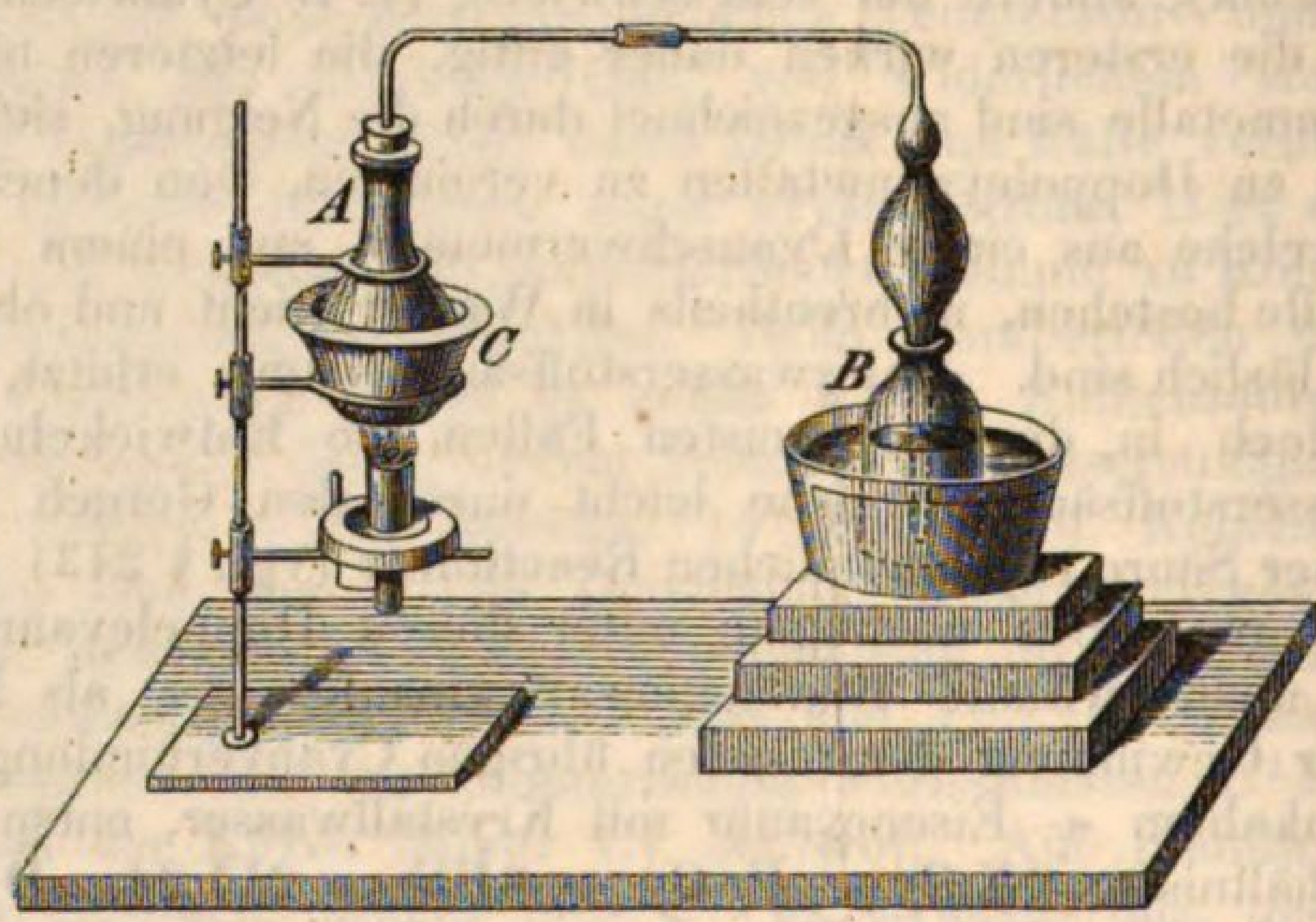
§ 241. Der **Cyanwasserstoff** ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von höchst betäubendem Geruche und lebenvernichtender Wirkung; durch Erkältung wird es flüssig, sogar fest, ist in Wasser und Weingeist zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche Geruch und Giftigkeit des Gases besitzt. Was man gewöhnlich **Blausäure** (*Acidum borussicum s. hydrocyanicum s. hydrocyanatum s. cyanhydricum*) nennt, ist eine Auflösung dieses Körpers in Wasser oder Weingeist, welche nach Vorschrift der preussischen und der österreichischen Pharmakopöe in 100 Th. 2 Theile reine Cyanwasserstoffsäure enthalten soll; sie wird bereitet durch Destillation von Blutlaugensalz mit concentrirter Schwefelsäure, die mit der doppelten Menge Wassers verdünnt ist. Man verfährt zu diesem Zwecke am besten folgendermaasen: Cyanwasserstoff.

Man schüttet in den Kolben *A* (Fig. 90) 2 Theile fein zerriebenes Blutlaugensalz, giesst dazu eine Mischung aus 1 Theil rectificirter Schwefelsäure und 2 Th. Wasser, schüttelt wohl um, verschliesst die Mündung des Kolbens mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel, worin ein im rechten Winkel gebogenes Rohr angebracht ist, das mittelst eines Stückes Kautschukrohres mit

Bereitung der offic. Blausäure.

einem zweiten ähnlichen Rohre verbunden ist, dessen senkrechter, bauchförmig erweiterter Theil in das Gefäss *B*, worin 4 — 6 Th. destillirtes Wasser enthalten sind, einige Linien unter der Oberfläche des Wassers ausmündet. Das Gefäss selbst wird in eine

Fig. 90.



Schaale mit kaltem Wasser gestellt, dessen Fugen aber unverschlossen gelassen. Der Kolben *A* steht in der kupfernen Schaale *C*, welche mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von rohem Chlorcalcium gefüllt ist. Man erhitzt letztere zum Sieden und erhält sie dabei unter zuweiligem Nachgiessen von heissem Wasser so lange, als noch Gas entwickelt wird, worauf man das Ganze erkalten lässt. Ein Uebersteigen kann, wie leicht ersichtlich, nicht stattfinden. Man zieht endlich das eine rechtwinkelige Rohr aus dem verbindenden Kautschukrohre heraus, worauf sogleich die in den bauchförmigen Theil aufgestiegene Flüssigkeit herabsinkt, prüft die Flüssigkeit quantitativ auf ihren Blausäuregehalt und verdünnt sie mit der erforderlichen Wassermenge. —

Actiologie des Vorgangs.

Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:

$$\overbrace{3(2KCy, FeCy + 3HO)}^{634,2} + 8\overbrace{HOSO^3}^{392} + \overbrace{Aq}^{800} =$$

$$2KCy, 3FeCy + 4(KOHO2SO^3) + Aq + \overbrace{4HCy.}^{108}$$

d. h. es werden von Cyankalium des Blutlaugensalzes $^2/_3$ in zweifach-schwefelsaures Kali und Cyanwasserstoff verwandelt, während das Uebrige mit dem ganzen Eisencyanür zu einem unlöslichen, durch verdünnte Schwefelsäure nicht weiter zerlegbaren Körper verbunden bleibt. Die preussische Pharmakopöe lässt von 280 Granen Blutlaugensalz, welche demnach sehr nahe 48 Blausäure liefern müssen (denn 634,2 : 108 = 280 : 47,7), 2400 Gr. (5 Unzen) flüssige Säure bereiten, woraus folgt, dass diese letztere 2 % wirkliche Säure enthalten soll, wie ferner auch daraus

hervorgeht, dass 100 Gran davon 9,5 bis 10 Gran Cyansilber liefern sollen, denn (AgCy = 134) : (HCy = 27) = 10 : 2. Dieses setzt aber voraus, dass nicht allein das käufliche Blutlaugensalz vollkommen rein sei, sondern auch, dass während der Operation kein Cyanwasserstoffgas unabsorbirt entweiche. Keins von beiden ist aber der Fall. Es ist daher jedenfalls zu empfehlen, von vornherein eine stärkere Säure darzustellen, diese dann zunächst quantitativ zu prüfen und hierauf mit der erforderlichen Menge Wassers oder Weingeistes zu verdünnen.

§ 242. Die quantitative Prüfung der gewonnenen Blausäure kann auf verschiedene Weise geschehen, nämlich:

1. Man wägt eine bestimmte Menge von der fraglichen Blausäure ab, verdünnt dieselbe mit ungefähr der zehnfachen Wassermenge, fügt dann aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zu, so lange noch eine Trübung stattfindet, oder etwas darüber, sammelt das gefällte Cyansilber in einem gewogenen Filter, süsst mit Wasser aus, trocknet, wägt und berechnet aus dem Gewicht durch Division mit 5 die entsprechende Menge Blausäure. 134 Cyansilber (= Ag + Cy) entsprechen nämlich 27 Cyanwasserstoff, folglich $\frac{134}{27} = 5$, somit $\frac{134}{5} = 27$. Angenommen, 50 Gran von der fraglichen Blausäure hätten $8\frac{1}{2}$ Gr. Cyansilber geliefert, so ist $\frac{8,5}{5} = 1,7$, d. h. in diesen 50 Granen sind $1\frac{7}{10}$ Gr., in 100 folglich $3\frac{4}{10}$ Gr. wirkliche Blausäure enthalten, und diese Blausäure muss mit Wasser in dem Verhältnisse von 100 : 70 verdünnt werden, d. h. man muss zu 100 Th. derselben 70 Th. Wasser zusetzen, damit man eine Blausäure von 2 % Blausäuregehalt erhalte, denn: 2 : 100 = 3,4 : 170.

Quantitative Prüfung der Blausäure.

2. Man gelangt viel schneller zu gleichem Resultate, wenn man nicht die Menge des Cyansilbers, sondern die zur Ausfällung erforderliche Menge des Silbersalzes bestimmt, davon ausgehend, dass 1 Aequiv. Cyanwasserstoff, = 27 Gewichtsth., zur Ausfällung genau 1 Aequiv. salpetersaures Silberoxyd = 170 Gewichtstheilen, 1 Gran folglich $6\frac{3}{10}$ Gran bedarf. Bereitet man sich eine Auflösung von 63 Gran Silbersalz in 937 Gran Wasser, so hat man eine Flüssigkeit, wovon 100 Gran genau einem Gran Blausäure entsprechen. Zur Ausführung der Prüfung wägt man in einem kleinen Setzkolben (Fig. 91) 100 Gran von dieser Flüssigkeit ab, verdünnt dieselbe mit der 5—6fachen Wassermenge, fügt dazu von einer abgewogenen Menge der fraglichen Blausäure tropfenweise zu, bis nach heftigem Schütteln der nächste Tropfen keine weitere Trübung veranlasst, und wägt hierauf, wie viel verbraucht worden. In der verbrauchten Menge von der Blausäure ist nun genau 1 Gran wasserleere Blausäure enthalten ge-

Fig. 91.



wesen. Hätte man z. B. 33 Gran verbraucht, so hat man nur nöthig, zu 33 Gewichtsth. derselben 17 Gewichtsth. Wasser zuzufügen, um Blausäure von der gesetzmässigen Stärke (2 %) zu erhalten. Zum Abwägen und Auströpfeln der Blausäure kann man sich einer Bürette mit Ausguss (Fig. 92) bedienen, welche man mittelst eines feinen Drahtes an die Tarirwaage aufhängt, oder man nimmt ein kleines Arzneiglas, in dessen Mündung man einen doppelt durchbohrten Propfen steckt, worin zwei kleine Glasröhren befestigt sind, von denen die eine innerhalb sogleich unterhalb des Propfens ausmündet, ausserhalb etwa 2 Zoll herausragt und in eine feine Spitze ausgezogen ist, die andere aber, wenn das Fläschchen umgekehrt wird, bis etwa 2 Linien über die Oberfläche der Flüssigkeit reicht und ausserhalb im rechten Winkel gebogen ist (Fig. 93). Mittelst dieser kleinen Vorrichtung, welche man leicht selbst zusammensetzen kann, ist es leicht, das Auströpfeln der Blausäure zu reguliren, und man hat nur auf den Punkt genau zu achten, wo der letzte Tropfen keine Trübung mehr veranlasst, welcher Punkt sich auch durch Geruch nach Blausäure kund giebt, den die Mischung auch nach starkem Schütteln erkennen lässt.

Quantitative Prüfung der Blausäure.

Fig. 92.

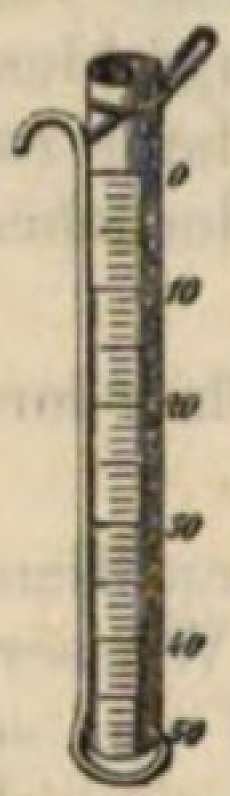


Fig. 93.



Quantitative Prüfung nach Liebig.

3. Eine dritte Prüfungsweise, welche von Liebig angegeben worden, wird in umgekehrter Weise durch Zutröpfeln der Silberlösung zu der zu prüfenden blausäurehaltigen Flüssigkeit ausgeführt und hat den Vortheil, den Punkt, bei welchem mit dem Zutröpfeln eingehalten werden muss, nicht durch das Aufhören, sondern durch das Beginnen der Trübung erkennen zu lassen. Sie beruht darauf, dass, wenn man zu einer Blausäure und Kali enthaltenden Flüssigkeit Silberlösung zusetzt, zunächst die lösliche Verbindung $KCy + AgCy$ entsteht, welche, sobald die kleinste Menge Silberlösung mehr zugesetzt wird, als dem Verhältnisse von 1 Aequiv. Silbersalz (170) auf 2 Aequiv. Blausäure ($27 \times 2 = 54$) entspricht, sogleich auf Kosten des Cyankaliums eine weitere Menge Cyansilber entsteht, welche nicht mehr gelöst bleibt, sondern sich abscheidet und die Trübung hervorruft. Es entsprechen somit bei dieser Prüfung 100 Grane von dem Reagens nicht einem, sondern zwei Granen wasserleerer Blausäure oder 100 Gr. officineller Blausäure von 2 % Blausäuregehalt. Hätte man daher auf 50 Gr. Blausäure, nachdem dieselbe mit Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Kaliflüssigkeit versetzt worden, 63 Gr. von der Silberlösung bis zum Eintritt einer dauernden Trübung verbraucht, so deutet dies an, dass 50 Gr. von dieser verdünnten Blausäure 1,26 Gr. wasserleerer oder 63 officineller Blausäure von 2 % Gehalt gleich sind,

dass diese Säure folglich mit Wasser in dem Verhältnisse von 50 : 13 verdünnt werden muss, um sie auf die gesetzmässige Stärke zu bringen.

Erkennung der Blausäure.

§ 243. Die officinelle Blausäure ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem verletzenden Geruch, welche Berlinerblau liefert, wenn etwas davon mit Wasser verdünnt, darauf zuerst mit einigen Tropfen Aetzkaliflüssigkeit, sodann mit einigen Tropfen officineller, daher eisenchloridhaltiger Eisenchlorürflüssigkeit und endlich mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction vermischt wird. Es beruht dieser Erfolg darauf, dass *a*) beim Zusammenbringen von officineller (eisenchloridhaltiger) Eisenchlorürlösung mit Kali gleichzeitig Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat entstehen und gefällt werden, *b*) dass beim Aufeinanderwirken von Cyanwasserstoff, Kaliumoxyd und Eisenoxydul die Bildung von Kaliumeisencyanür veranlasst wird, endlich *c*) dass beim Zumischen von Chlorwasserstoffsäure im Uebermaass das überschüssigen Eisenoxydoxydulhydrat gelöst wird und nun die gewöhnliche Reaction zwischen Kaliumeisencyanür und Eisenchlorürchloridlösung zum Vorschein kommt. — Eine andere Erkennungsweise ist folgende: Man giesst in ein kleines flaches Porcellanschälchen oder in den umgewendeten Deckel eines kleinen Porcellantiegels einige Tropfen von der fraglichen blausäurehaltigen Flüssigkeit, fügt dazu einige Tropfen gelbes Schwefelammonium, setzt das Schälchen oder den Deckel auf ein anderes Gefäss, worin Wasser siedet, lässt bei dieser Temperatur das Gemisch eintrocknen, nimmt dann den Rückstand mit etwas Wasser auf und fügt einen Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu — die Mischung färbt sich blutroth. Dieser Erfolg wird dadurch bedingt, dass beim Aufeinanderwirken von Cyanwasserstoff und Schwefelammonium Ammoniumrhodanür entsteht, welches bei der Temperatur des kochenden Wassers sich nicht verflüchtigt, beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid aber zu Chlorammonium und Eisenrhodanid sich umsetzt, dessen Lösung durch eine blutrothe Farbe charakterisirt ist.

Prüfung der officinellen Blausäure.

Die Güte der officinellen Blausäure wird wesentlich durch den gesetzmässigen Gehalt an wasserleerer Blausäure bedingt, was nach einer der im Vorhergehenden beschriebenen Methoden ermittelt wird. Der Silberniederschlag (Cyansilber) ist wie Chlorsilber in verdünnter Salpetersäure unlöslich und in Salmiakgeist leicht löslich. Das Chlorsilber ist aber auch in erwärmter concentrirter Salpetersäure unlöslich, das Cyansilber dagegen wird unter diesen Verhältnissen gelöst und bei längerer Dauer der Erhitzung sogar zersetzt, so dass beim Erkalten keine Wiederausscheidung von Cyansilber stattfindet, wie es der Fall ist, wenn die Erwärmung nur eine kurze Zeit angedauert hat. Einen weiteren Unterschied zwischen Chlorsilber und Cyansilber bietet das verschiedene Verhalten beim Erhitzen in einer Glasröhre dar.

Prüfung der offic. Blausäure. Das Chlorsilber schmilzt, erleidet aber sonst keine Veränderung; das trockene Cyansilber schmilzt, wird zersetzt und giebt unter Brausen ein Gas aus, welches, entzündet, mit purpurrother Flamme brennt. Dass übrigens die Blausäure überhaupt keine Salzsäure enthält, ergiebt sich, wenn man dieselbe entweder mit Aetzammoniak oder Boraxlösung versetzt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Wasser löst und die Lösung mit Silberlösung prüft — bei Anwesenheit von Salzsäure ist im ersten Falle Chlorammonium, im zweiten Chlornatrium zurückgeblieben, und es entsteht bei der Prüfung ein käsiger weisser Niederschlag von Chlorsilber, gegenfalls findet keine Reaction statt, weil alle Blausäure während der Verdunstung entwichen. Im Allgemeinen lässt sich die Anwesenheit einer fremden Säure am schnellsten mittelst einer Auflösung des Geoghegan'schen Salzes (KCy, HgI) ermitteln, aus welcher jede Säure, mit Ausnahme der Blausäure, rothes Iodquecksilber ausfällt. Doch darf die fragliche Blausäure keinen Weingeist enthalten, weil dieser das Iodquecksilber in Auflösung zurückhalten würde. Bei übrigens richtigem Blausäuregehalt ist eine Spur einer fremden Säure für die medicinische Anwendung der Blausäure ohne Nachtheil und schützt vielmehr dieselbe vor dem Verderben, welches so leicht eintritt, wenn die Blausäure auch nur eine kleine Spur Ammoniak enthält, aus dem zur Absorption des Blausäuregases angewandten Wasser herrührend, daher man auch, um solchem Verderben zuvorzukommen, der fertigen officinellen Säure auf die Unze etwa 1 Tropfen Phosphorsäure zusetzen kann. Das beginnende Verderben giebt sich durch den Eintritt einer bräunlichen Färbung zu erkennen, welcher bald eine Verdickung und Absatz einer braunen festen Substanz (Azulminsäure) folgt. Destillirt man Blausäure, welche sich zu bräunen beginnt, für sich, so bräunt sich das farblose Destillat wieder schnell; destillirt man sie aber über Phosphorsäure, welche das Ammoniak zurückhält, so tritt eine abermalige Zersetzung nicht ein.

Cyanwasserstoff und Mineralsäuren, § 244. Mässig starke Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandeln den Cyanwasserstoff unter Mitwirkung von Wasser in Ameisensäure und Ammoniumoxyd, welches im ersten Falle mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd ($= C^2N, H + 4HO + SO^3 + Aq. = C^2HO^3 + NH^4O, SO^3 + Aq.$), im zweiten Falle mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorammonium sich umsetzt ($= C^2N, H + 3HO + HCl + Aq = C^2HO^3 + NH^4Cl + Aq$). Ist die Schwefelsäure sehr concentrirt, so entsteht Kohlenoxydgas, das Zersetzungsproduct der Ameisensäure durch concentrirte Schwefelsäure $= C^2HO^3 + xHOSO^3 = 2CO + xHOSO^3 + HO$.

und Alkalien. Dieselbe Zersetzung in Ameisensäure und Ammoniumoxyd erleidet die Blausäure beim Erwärmen mit einem Ueberschusse

eines fixen Alkali's. Es entsteht ein ameisensaures Salz und Ammoniumoxyd, welches als Ammoniak entweicht. Umgekehrt zerfällt ameisensaures Ammoniumoxyd bei raschem Erhitzen in einer Retorte in Blausäure und Wasser, nämlich:

$$NH^4O, C^2HO^3 = C^2NH + 4HO.$$

Cyanwasserstoff und Schwermetalloxyde.

Viele basische Metalloxyde werden beim Zusammenbringen mit Blausäure in Wasser und Cyanmetalle verwandelt, so Silberoxyd und Quecksilberoxyd, gleichviel ob sie frei oder mit einer Säure verbunden der Einwirkung der Blausäure ausgesetzt werden. Zinkoxyd, Kobalt-, Nickel- und Bleioxyd werden aus ihrer Auflösung in Essigsäure durch Cyanwasserstoff als Cyanmetalle niedergeschlagen, nicht aber, wenn sie mit einer starken Säure verbunden sind. Blausäure mit einem Alkali (Kali, Natron, Kalk, Magnesia) und Eisenoxydulhydrat oder einem Eisenoxydulsalz zusammengebracht, veranlasst sogleich die Bildung von alkalischem Eisencyanür (Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumeisencyanür). Hierauf beruht die Wirksamkeit eines in Wasser suspendirten Gemisches aus Eisenoxydulhydrat und gebrannter Magnesia als Gegenmittel beim Genuss von Blausäure oder in Wasser gelöstem Cyankalium, wofern es nämlich augenblicklich nach dem Genusse dieser Gifte gereicht werden kann.

Gegengift der Blausäure.

Blausäurehaltige destillirte Wässer.

§ 245. Bittere Mandeln mit Wasser zu einem dünnen Brei zerstossen und dann der Destillation unterworfen, liefern ein blausäurehaltiges Destillat, welches unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amararum concentrata* officinell ist. Die Blausäure findet sich jedoch nicht fertig gebildet in den bittern Mandeln vor, sondern sie ist ein Product der Entmischung eines anderweitigen Bestandtheils der bittern Mandeln, welcher *Amygdalin* oder auch Mandelbitterstoff genannt wird, weil er der Träger des bitteren Geschmacks der bittern Mandeln ist.

Darstellung des Amygdalins.

Um das Amygdalin darzustellen, werden 6 Pfund bittere Mandeln zerstossen, dann durch Auspressen ohne Anwendung von Wärme von dem grössten Theile des darin enthaltenen fetten Oels befreit, darauf abermals zerstossen und in dem S. 60 beschriebenen Apparate mit 12 Pfund Weingeist von 90—95 % heiss ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird nach dem Erkalten durch ein leinenes Tuch durchgeseiht und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch zweimal wiederholt. Zuletzt wird der Rückstand ausgepresst. Die vereinigten trüben Auszüge werden von Neuem erwärmt, erkalten gelassen, darauf filtrirt, das Filtrat bis auf ¼ abdestillirt, der Rückstand noch warm in eine geräumige, zuvor etwas erwärmte Flasche gegossen und nach dem Erkalten ein gleiches Volum Aether hinzugefügt, wodurch das in ätherhaltigem Weingeist unlösliche Amygdalin ausgefällt

Darstellung des Amygdalins.

wird. Nach 24 Stunden wird die ätherische Flüssigkeit mittelst eines Seihetuches von dem Amygdalin getrennt und letzteres dann durch Auspressen zwischen Druckpapier von dem anhängenden fetten Oele möglichst befreit. Die ätherische Flüssigkeit wird, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt worden, einer fractionirten Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, wodurch sowohl der Aether, als auch der grösste Theil des Weingeistes wieder gewonnen werden kann, letzterer allerdings in etwas wasserreicherem Zustande als zuvor. Um das Amygdalin vollständig vom fetten Oele zu befreien, wird es in einer Flasche mit Aether, wozu man den wiedergewonnenen anwenden kann, übergossen, geschüttelt, filtrirt und so lange mit Aether gewaschen, als ein Tropfen, auf einer Wasserfläche verdampft, noch eine sichtbare Oelhaut zurücklässt. Darauf wird es in heissem Weingeist gelöst, die Lösung heiss filtrirt und erkalten gelassen, während dessen es dann in blendend weissen, perlmutterglänzenden Schuppen herauskrystallisirt. Gute bittere Mandeln liefern bis gegen 3 % reines Amygdalin.

Dessen Eigenschaften.

Das reine Amygdalin schmilzt beim Erwärmen auf Platinblech zu einer Anfangs farblosen und dann sich bräunenden Flüssigkeit, entwickelt weisse Dämpfe von bittermandelähnlichem Geruche, welche leicht Feuer fangen, und hinterlässt endlich eine leicht verbrennliche Kohle. Es ist in Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, sehr löslich in heissem Weingeist und in Wasser. Die wässerige Auflösung ist farb- und geruchlos, schmeckt schwach bitter, reagirt neutral und übt auf Auflösungen von Metallsalzen keine Reaction aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit purpurrother Farbe gelöst. Es enthält in 100 Th. 3,069 Stickstoff, 5,820 Wasserstoff, 52,976 Kohlenstoff und 38,135 Sauerstoff, welche Verhältnisse der empirischen Formel $NC^{40}H^{27}O^{22}$ entsprechen. Beim Auskrystallisiren aus der wässerigen Lösung nimmt es 10 ½ % oder 6 Aequiv. Krystallwasser auf. In Wasser gelöst und mit gewissen Gährungserregern, besonders der sowohl in den bitteren, als auch in den süssen Mandeln enthaltenen eiweissähnlichen Substanz, Emulsin oder auch Synaptas genannt, in Berührung, zerfällt es allmälig in

1 Aeq. Blausäure	=	NC^2H	= 27
1 Aeq. Bittermandelöl	=	$C^{14}H^6O^2$	= 106
2 Aeq. Zucker	=	$C^{24}H^{20}O^{20}$	= 324
		$NC^{40}H^{27}O^{22}$	= 457

Durch dieses Verhalten wird aber die Eigenthümlichkeit des Bittermandelwassers bedingt, dessen rationelle Bereitung demgemäss folgendermaassen ausgeführt wird:

Bittermandelwasser.

Eine beliebige Menge bitterer Mandeln werden nach Entfernung allen Staubes und noch vorhandener Holzschaalen gröblich

zerstossen und darauf in einer starken Presse ausgepresst. Der Kuchen wird abermals gepulvert, das Pulver wird in einem grossen metallenen Mörser unter allmäligem Zusatze der sechsfachen Wassermenge zu einer Emulsion angestossen, diese durch ein Sieb gestossen, der Rückstand im Siebe durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser so lange ausgesüsst, bis im Ganzen das Zwölffache vom Gewichte der Mandeln davon verbraucht worden ist. Man setzt die Emulsion in einem bedeckten Topfe oder einer Flasche durch 24 Stunden bei Seite, giesst sie dann in eine geräumige Destillirblase, welche davon nur bis zu $^2/_3$ angefüllt werden darf, über und destillirt bei raschem Feuer vorsichtig so viel ab, dass das Gewicht des Destillats dem der Mandeln gleichkommt. Manche Pharmakopöen schreiben einen Zusatz von Weingeist vor (z. B. die Preussische), andere nicht (z. B. die Oesterreichische). Im letzteren Falle bleibt immer mehr oder weniger ätherisches Oel ungelöst, welches nachträglich vom Wasser getrennt werden soll, so dass letzteres nun in der That eine gesättigte Lösung des blausäurehaltigen ätherischen Oeles in Wasser darstellt, weil die Mandeln nur sehr selten von so schlechter Beschaffenheit sein werden, dass nicht bei richtigem Verfahren das producirte Oel mehr betrage, als das Wasser aufzulösen vermag. Anders verhält es sich, wenn Weingeist, welcher die Löslichkeit des Oeles vermehrt, zugesetzt wird. In solchem Falle ist je nach der Beschaffenheit der Mandeln das Destillat bald mehr, bald weniger vollständig mit Oel gesättigt. Noch schwankender fällt der Gehalt des Wassers an wirksamen Bestandtheilen aus, wenn die mit Wasser angerührten Mandeln ohne vorgängige Maceration sogleich der Destillation unterworfen werden. Niemals wird man in solchem Falle auch ohne Anwendung von Weingeist eine Abscheidung von Oel wahrnehmen, und niemals wird der Blausäuregehalt des Präparats den gesetzlichen Anforderungen entsprechen. Nach der österreichischen Pharmakopöe soll eine Unze officinellen Bittermandelwassers 3 Gran, nach der preussischen $3\frac{1}{2}$ Gran Cyansilber liefern. Dies entspricht im ersten Falle einem Gehalte von 0,6 Gran Blausäure und 2,4 Gran ätherischem Oel, im zweiten Falle von 0,7 Gran Blausäure und 2,8 Gran ätherischem Oel in der Unze.

Bereitung des Bittermandelwassers.

Das concentrirte Bittermandelwasser ist eine klare oder auch wohl schwach weisslichtrübe Flüssigkeit von starkem eingenthümlichen Geruche und schwachsaurer Reaction, bei Zusatz von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung sehr bald sich trübend und einen schwärzlichgrauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) liefernd; mit einigen Tropfen Aetzkaliflüssigkeit, darauf mit Eisenchlorürlösung und endlich mit Chlorwasserstoffsäure im Uebermaass versetzt, einen blauen Niederslag (Berlinerblau) veranlassend. — Behufs genauer quantitativer Bestimmung des Blausäuregehaltes wägt man in ein Arzneiglas 2 Unzen von

Erkennung und Prüfung.

Quantitative Prüfung des Bittermandelwassers.

dem Wasser ab, fügt dazu etwa eine halbe Drachme Aetzammoniakflüssigkeit und darauf nach tüchtigem Schütteln 10 Gran in etwas Wasser gelöstes salpetersaures Silberoxyd, und endlich nach abermaligem Schütteln verdünnte Salpetersäue bis zur sauren Reaction. Man filtrirt durch ein tarirtes Filter, d. h. durch ein Filter, dessen Gewicht nach dem Austrocknen desselben im Dampfbade bestimmt worden, süsst aus und trocknet im Dampfbade. Der Gewichtsüberschuss ist das Gewicht des Cyansilbers, dessen Menge nicht erheblich von $6^2/_2$—7 Gran abweichen darf, wenn das Präparat bezüglich der Stärke der Anforderung der Pharmakopöe entsprechen soll. Dieselbe Prüfung kann übrigens, und zwar in viel kürzerer Zeit, nach dem von Liebig angegebenen Verfahren, durch Zufügung der titrirten Silberlösung zu zu dem mit etwas Kali versetztem Wasser ausgeführt werden (vgl. S. 376). — Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich zuweilen aus dem Bittermandelwasser ein eigenthümlicher Körper ab in Gestalt von feinen blassgelblich gefärbten Krystallnadeln, dessen Bildung, wenn sie einmal begonnen, fortschreitet, so lange noch ätherisches Oel im Wasser vorhanden ist. Man hat diesen Körper Benzoïn, oder auch Bittermandelölcampher genannt. Er hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das blausäurefreie Bittermandelöl und ist somit mit letzterem isomer.

Kirschlorbeerwasser.

Dem Bittermandelwasser in qualitativer Beziehung ähnlich sind das Kirschlorbeerwasser (*Aqua Lauro-Cerasi*) und das Traubenkirschwasser (*Aqua Pruni Padi*), welche man durch Destillation von frischen Kirschlorbeerblättern uud Traubenkirschblättern mit Wasser erhält. Die Besonderheit des Geruchs wird durch eine geringe Menge anderer ätherischer Oele bedingt, welche gleichzeitig mit dem Bittermandelöl überdestilliren und in dem wässerigen Destillate gelöst bleiben. Der Blausäuregehalt dieser Wässer ist übrigens bei gleichen Gewichtsverhältnissen in der Bereitung weit geringer als der des Bittermandelwassers.

Aetherisches Bittermandelöl.

§ 246. Das ätherische Bittermandelöl (*Oleum Amygdalarum aethereum*), welches den wesentlich wirksamen Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmacht, gehört an und für sich ebenfalls zn den officinellen Arzneimitteln, ist auch in chemischer Beziehung ein sehr merkwürdiger Körper, dessen nähere Erforschung wir zunächst Liebig und Wöhler verdanken. So wie man es durch Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhält (die Destillation selbst wird genau so wie die des Bittermandelwassers ausgeführt, nur dass die Destillation etwas länger fortgeführt und das vom Oele getrennte Destillat dann nochmals mit einem Zusatz von Kochsalz cohobirt wird, wobei man abermals eine Portion Oel abgeschieden erhält), stellt es ein farbloses oder wenig gelblich gefärbtes Oel dar von sehr starkem Geruche und Geschmacke nach bittern Mandeln, in Wasser untersinkend und in 200 Th. desselben zu einer klaren Flüssigkeit löslich; ein Zu-

satz von Weingeist oder auch eine längere Digestion in gelinder Wärme vermehren jedoch die Löslichkeit bedeutend. Es enthält, wenn es mit Sorgfalt bereitet ist, zwischen 11 und 12 % Blausäure, es wirkt daher in hohem Grade giftig. Es scheint übrigens, dass der grössere Theil dieser letzteren nicht sowohl in dem Oele gelöst, sondern damit chemisch verbunden sei, wie denn auch in der That Völkel eine derartige chemische Verbindung, $C^{14}H^{6}O^{2}, C^{2}NH$, kennen gelehrt hat. Durch Rectification über ein breiiges Gemenge aus Aetzkalk und Eisenchlorür wird dem Oel alle Blausäure entzogen, ohne dass darum der Geruch eine merkliche Veränderung erleidet, doch wirkt es dann nicht mehr giftig. Das ätherische Mandelöl wird in grosser Menge in der Parfümerie angewandt, und kommt zu diesem Behufe zu niedrigen Preisen im Handel vor. Der Blausäuregehalt dieses käuflichen Oels ist übrigens sehr schwankend, beträgt zuweilen kaum 3 %, was daher kommt, dass, da dieser Bestandtheil bei der Anwendung des Oels als Parfüm ohne Einfluss, vielmehr nachtheilig ist, bei der Bereitung absichtlich wenig Rücksicht darauf genommen wird, einen Verlust davon zu vermeiden. Zuweilen ist auch das ätherische Mandelöl des Handels nur ätherisches Pfirsichkernöl, welches erfahrungsmässig viel ärmer an Blausäure ist, als das ächte Mandelöl. — Man erforschst den Blausäuregehalt des Oeles quantitativ, indem man 20 Gran davon in 1000 Gran einer Mischung aus gleichviel Wasser und Weingeist löst und damit weiter wie bei der Prüfung des Wassers verfährt. **Aetherisches Bittermandelöl.**

Chemisches Verhalten des blausäurefreien Bittermandelöls. Das entblausäuerte Bittermandelöl, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{14}H^{6}O^{2}$ entspricht, absorbirt an der Luft allmälig 2 Aeq. Sauerstoff und verwandelt sich in Benzoësäurehydrat = $HO, C^{14}H^{5}O^{3}$; mit Kalihydrat erhitzt wird es unter Entwickelung von 2 H zu benzoësaurem Kali, nämlich $KOHO + C^{14}H^{6}O^{2} = KO, C^{14}H^{5}O^{3} + 2H$; der Einwirkung von wasserleerem Chlor und Brom ausgesetzt, werden auf 1 Aeq. des Oels 2 Aeq. des letzteren aufgenommen, die Hälfte davon in Chlor- und Bromwasserstoff verwandelt, während die andere Hälfte an die Stelle des abgeschiedenen Wasserstoffs mit dem Oele sich vereinigt, nämlich $C^{14}H^{6}O^{2} + 2Cl = HCl + C^{14}H^{5}O^{2}Cl$ u. s. w. Die also gebildete Chlorverbindung ist flüssig, die Bromverbindung ist fest. Durch Destillation der Chlorverbindung mit Iodkalium entsteht Chlorkalium und eine entsprechende Iodverbindung; in ähnlicher Weise entstehen mit Schwefelbei und Cyanquecksilber entsprechende Schwefel- und Cyanverbindungen. Diese Verhältnisse zusammengenommen haben Veranlassung gegeben, das blausäurefreie Bittermandelöl als eine binäre Zusammensetzung zu betrachten, und zwar als das Hydrür eines dreifach zusammengesetzten Radicals, entsprechend der Formel $C^{14}H^{5}O^{2}, H$, dessen abgesonderter Wasserstoff willkürlich durch Sauerstoff, Chlor, Iod, Brom, Schwefel, Cyan ersetzt werden kann. Dieses hypo-

Verschiedene Ansichten, die chemische Constitution des ätherischen Mandelöls betreffend.

thetische Radical wurde **Benzoyl** genannt. Das entblausäuerte Bittermandelöl wäre demnach: Benzoylhydrür, die Benzoësäure: Benzoylsäure. Die Verbindungen, welche entstehen, wenn der abgesonderte Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor, Iod, Brom, Schwefel, Cyan ersetzt wird, sind dieser Ansicht gemäss Chlor-, Iod-, Brom-, Schwefel-, Cyanbenzoyl; in Berührung mit Alkalien werden diese Verbindungen zerzetzt einerseits in benzoësaures Alkali, andrerseits in Chlor-, Iodmetall u. s. w. In Weingeist sind sie meist ohne Veränderung löslich, nur das Chlorbenzoyl zerfällt damit in Chlorwasserstoff und benzoësaures Aethyloxyd (Benzoëäther), nämlich $C^{14}H^5O^2, Cl + C^4H^6O^2 = HCl + C^4H^5O, C^{14}H^5O^3$. — Andererseits ist das Verhalten des entblausäuerten Bittermandelöls gegen Sauerstoff und gegen zweifach-schwefligsaure Alkalien dem eines Aldehyds ganz ähnlich, so dass es in dieser Beziehung auch als das Aldehyd der Benzoësäure (Benzaldehyd) betrachtet werden kann, deren Alkohol ($C^{14}H^8O^2$) in neuester Zeit **Cannizzaro** kennen gelehrt hat.

Das Bittermandelöl ist übrigens nicht ausschliesslich ein Entmischungsproduct des Amygdalins, sondern es tritt noch bei manchen anderen chemischen Zersetzungen auf, so bei der Behandlung von ätherischem Zimmetöl und Zimmetsäure mit Salpetersäure, bei der Einwirkung von Chromsäure oder einem Gemenge von Schwefelsäure und Manganhyperoxyd auf Proteïnstoffe und Leimstoffe u. s. w.

Cyan und Sauerstoff.

(Cyansäure.)

Cyansäure.

§ 247. Cyanalkalimetalle, in Berührung mit oxydirenden Substanzen erhitzt, verwandeln sich in cyansaure Salze, aus welchen jedoch die **Cyansäure**, CyO, nicht unmittelbar isolirt werden kann, indem diese beim Zusammenbringen eines cyansauren Salzes mit einer mit Wasser verdünnten Mineralsäure sehr schnell unter Theilnahme von 4 Aeq. Wasser in Ammoniumoxyd und in Kohlensäure, welche unter Aufbrausen entweicht, zerfällt, z. B. $KO, C^2NO + 4HO + SO^3 + Aq = KOSO^3 + NH^4O + 2CO^2$. Sogar für sich allein in Wasser gelöst verwandeln sich die cyansauren fixen Alkalien allmälig in kohlensaures Alkali und kohlen saures Ammoniumoxyd, z. B. $KO, C^2NO + 4HO = KOCO^2 + NH^4O, CO^2$. Sehr merkwürdig ist aber die Umwandlung des cyansauren Ammoniumoxyds. Die frisch bereitete Lösung entwickelt mit Kali Ammoniak, mit Säuren Kohlensäure, der etwas Cyansäure beigemengt ist. Nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen findet keins von beiden mehr statt, und lässt man die Lösung verdunsten, so krystallisirt beim Erkalten Harnstoff heraus, dessen elementare Zusammensetzung in der That mit der des cyansauren Ammoniumoxydes vollkommen identisch ist, näm-

lich = $N^2C^2H^4O^2$. Dies ist in der That auch der Weg, welchen man einschlägt, wenn man reinen Harnstoff auf dem kürzesten Wege darstellen will.

Darstellung von Harnstoff aus cyansaurem Ammoniumoxyd.

§ 248. **Harnstoff** (**Urenin** oder **Urenoxyd-Ammoniak** = C^2HNO^2Ak). Man bringt in einem hessischen Tiegel ein Gemeng aus 8 Th. entwässertem Blutlaugensalz und 3 Th. wasserleerem kohlensauren Kali zum Schmelzen, trägt in die geschmolzene Masse in kleinen Portionen 14—15 Th. Mennige ein und giesst zuletzt die feurigflüssige Salzmasse von dem Bodensatz (Blei und Eisen) ab. Die erstarrte Salzmasse wird gepulvert, darauf unter fortdauerndem Umrühren in eine erwärmte Lösung von 6 Th. schwefelsaurem Ammoniumoxyd in der vierfachen Wassermenge eingetragen, das Ganze endlich filtrit und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Die fast trockene Masse wird mit stärkstem Weingeist, welcher den durch Umsetzung des cyansauren Ammoniumoxydes entstandenen Harnstoff löst und schwefelsaures Kali ungelöst zurücklässt, zu wiederholtem Male ausgekocht. Die vereinigten geistigen Filtrate werden zur Wiedergewinnung eines Theiles des Weingeistes destillirt. Aus dem concentrirten Rückstande krystallisirt nun beim Erkalten der Harnstoff in farblosen Nadeln, zuweilen auch in vollkommen ausgebildeten Prismen heraus, welche man zwischen weissem Fliesspapier austrocknet.

Dessen Eigenschaften.

Der reine Harnstoff ist farb- und geruchloss, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, reagirt neutral, löst sich in allen Verhältnissen in heissem, in 1 Th. kaltem Wasser, in 1 Th. kochendem und in 5 Th. kaltem Weingeist, sehr wenig in Aether. Die wässerige Lösung entwickelt in der Kälte mit Kali kein Ammoniak, mit Säuren keine Kohlensäure; sie kann ohne Zersetzung gekocht werden, über 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, zerfällt aber der darin enthaltene Harnstoff unter Mitwirkung von 2 Aeq. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak, nämlich:

$$C^2N^2H^4O^2 + 2HO = 2CO^2 + 2NH^3.$$

Mit Salpetersäure und Oxalsäure verbindet sich der Harnstoff unter Hinzutritt von HO zu salzähnlichen Verbindungen, nämlich:

$C^2N^2H^4O^2, HONO^5$ und $C^2N^2H^4O^2, HOC^2O^3$ oder C^2NHO^2AmO, NO^5 und C^2NHO^2AmO, C^2O^3.

Gegen salpeterige Säure verhält sich der Harnstoff wie ein Carbamid (NH^2, CO), er zerfällt in Stickgas, Kohlensäure und Wasser, nämlich:

$$C^2N^2H^4O^2 + 2NO^3 = 4N + 2CO^2 + 4HO.$$

Salpetersaurer Harnstoff.

Behufs der Gewinnung von **salpetersaurem Harnstoff** (*Urea nitrica*), welcher zuweilen als Arzneimittel verordnet worden ist, wird eine concentrirte wässerige Harnstofflösung mit einem Uebermaass von reiner Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. versetzt. Der in freier Salpetersäure unlösliche salpetersaure Harnstoff fällt in Gestalt von feinen schuppenförmigen Krystallen nieder, wird dann in einem Trichter, dessen untere Oeffnung mittelst eines passenden Glasstabes lose verschlossen worden, gesammelt, nach dem Abtröpfeln der sauren Mutterlauge auf einem Ziegelstein ausgebreitet und nach vollständigem Austrocknen aufbewahrt. — Die Krystalle röthen stark Lackmus, sind in kaltem Wasser leicht, in Weingeist wenig löslich.

Abscheidung von Harnstoff aus Harn.

Die geringe Löslichkeit des Harnstoffes in freier Salpetersäure wird gewöhnlich benutzt, um auf dem kürzesten Wege den Harnstoff aus dem Harn abzuscheiden. Der Harn gesunder Menschen enthält durchschnittlich 2,5 bis 3,2 % davon, weit mehr aber der Harn der Fleischfresser. z. B. der Löwen. Der Menschenharn wird im Wasserbade bis auf den zehnten Theil verdunstet, darauf filtrirt und das möglichst stark abgekühlte Filtrat mit einem Uebermaass von reiner Salpetersäure von 1,35

versetzt. Der Niederschlag wird in einem Trichter gesammelt, darauf durch Uebergiessen mit Salpetersäure abgewaschen und nach Ablauf dieser letzteren damit wie im Vorhergehenden verfahren. Mittelst kohlensauren Baryts und Weingeistes lässt sich nun aus dem also gewonnenen salpetersauren Harnstoff der Harnstoff isoliren. Der entstehende salpetersaure Baryt wird vom Weingeist nicht gelöst.

Verhalten des Harnstoffes in der Wärme.

Wird reiner Harnstoff in einem Destillirapparate über seinen Schmelzpunkt (120°) erhitzt, so lange, als noch Ammoniak entweicht, so zerfällt er in Ammoniak und Cyanursäure, nämlich:

$$3C^2N^2H^4O^2 = C^6N^3H^3O^6 + 3NH^3,$$

welche als eine trockene weisse Masse in der Retorte zurückbleibt. Wird nun die Vorlage gewechselt, letztere mit einer Frostmischung umgeben und die Retorte von Neuem bis zum beginnenden Glühen erhitzt, so verwandelt sich die Cyanursäure in Dampf von Cyansäurehydrat (HO, C^2NO), welcher in der abgekühlten Vorlage zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit von heftigem Geruche sich condensirt, die mit der Haut in Berührung sehr schmerzhafte Entzündung erregt. Bei 0° verwandelt sich das Cyansäurehydrat allmälig in eine schneeweisse trockene Masse, über 0° geht die Verwandlung plötzlich unter heftiger Erhitzung und explosionartigem Aufkochen vor sich. Diese weisse Masse, deren Gewicht vollkommen dem des Cyansäurehydrats entspricht, wird Cyamelid genannt. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Weingeist, Aether und Säuren wurde es früher unlösliche Cyanursäure genannt. Beim Erhitzen wird das Cyamelid wieder zu Cyansäurehydrat. — Urenoxyd, Cyamelid, Cyanursäure, Cyansäurehydrat sind demnach isomerische Körper, d. h. Körper von vollkommen gleicher procentischer Zusammensetzung, aber durchaus verschiedenen Eigenschaften.

Harnsäure.

§ 249. Harnsäure. Die Cyanursäure findet sich ausserdem noch unter den Producten der trockenen Destillation der Harnsäure vor, daher sie von Scheele, welcher zuerst diese Art der Entstehung wahrnahm, Brenzharnsäure genannt wurde. Die Harnsäure, auch Urensäure und Lithensäure genannt, ist im krystallisirten Zustande der empirischen Formel $2HO, C^{10}H^2N^4O^4$ gemäss zusammengesetzt; die rationelle Zusammensetzungsweise ist mit Sicherheit noch nicht ermittelt, und es herrschen darüber sehr verschiedene Ansichten. Mit den Zersetzungserscheinungen in bester Uebereinstimmung ist diejenige, nach welcher sie als eine gepaarte Verbindung einer nach der Formel $C^8N^2O^4$ zusammengesetzten Säure (Urilsäure) mit Urenimid (C^2NH, NH) betrachtet wird. — Die Harnsäure findet sich im Harn des Menschen und der meisten Thiere, besonders der Carnivoren; in grosser Menge in den Excrementen der Amphibien, Vögel und Insecten und in manchen krankhaften Concretionen des menschlichen Körpers, besonders in manchen Arten von Harnblasensteinen (Harnsäure und harnsaures Natron) und den Gichtknoten (harnsaures Natron und harnsaurer Kalk). Sie bedingt im Wesentlichen die Wirksamkeit des Guano's bei dessen Anwendung als Düngmittel, daher dieser um so werthvoller, je grösser sein Gehalt an Harnsäure ist.

Deren Gewinnung aus Schlangenexcrementen

Man bedient sich zur Gewinnung reiner Harnsäure gewöhnlich der lufttrockenen Schlangenexcremente, welche fast nur aus harnsaurem Ammoniak bestehen. Man löst dieselben in verdünnter heisser Kalilauge und fällt aus dem Filtrat durch Einleitung von Kohlensäuregas saures harnsaures Kali aus. Der Niederschlag wird ausgesüsst, dann abermals in Kalilauge gelöst und die Lösung noch heiss in ein Uebermaass von verdünnter Salzsäure eingetragen. Der Niederschlag, krystallinische Harnsäure, wird mit destillirtem Wasser ausgesüsst und getrocknet. Die also gewonnene Harnsäure bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses krystallinisches Pulver, bedarf gegen 1900 kochendes und 15000 kaltes

Wasser zur Lösung. In Weingeist und Aether ist sie unlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Wärme ohne Zersetzung gelöst, durch Wasser wieder abgeschieden. Salzsäure ist ohne Wirkung, von Salpetersäure wird sie zersetzt. Alkalische Flüssigkeiten — freie und kohlensaure, bor- und phosphorsaure Alkalien — lösen sie in der Wärme auf. Nur die neutralen Salze mit alkalischer Basis sind etwas reichlich in Wasser löslich, und zwar am reichlichsten das Kalisalz. Es bedarf von kochendem Wasser 70—80, von kaltem gegen 800 Theile zur Auflösung, weit mehr das Natronsalz (125 und 1200 Th.). Der trockenen Destillation unterworfen, wird die Harnsäure zersetzt und liefert sehr mannigfaltige Zersetzungsproducte. Zunächst entstehen kohlensaures Ammoniumoxyd und viel Blausäure, später Cyanursäure und Harnstoff, und es bleibt als Rückstand stickstoffhaltige Kohle. Durch Kochen mit Wasser und braunem Bleihyperoxyd und ebenso unter der Einwirkung von Salpetersäure giebt die Harnsäure zur Entstehung einer Reihe höchst merkwürdiger Zersetzungsproducte Veranlassung, deren nähere Erörterung einen der interessantesten Abschnitte der Thierchemie ausmacht.

Eigenschaften der Harnsäure.

Die salpetersaure Lösung der Harnsäure hinterlässt bei vorsichtigem Eintrocknen eine gelbrothe Masse, welche durch Ammoniak schön purpurroth, durch Kali violett wird. Man benutzt diese Reaction, zu deren Hervorbringung die kleinste Menge Harnsäure hinreicht, zur Erkennung dieser letzteren in Concrementen und im Guano. Im ersten Falle bringt man einen Tropfen officineller Salpetersäure auf ein Platinblech, fügt von dem fraglichen Concrement eine sehr kleine zerriebene Probe hinzu und erwärmt das Blech sehr behutsam über einer kleinen Weingeistflamme — bei Gegenwart von Harnsäure entseht ein gelblichrother Fleck auf dem Blech, welcher beim Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit purpurroth, mit Kalilösung violett wird. — Behufs der Prüfung von Guano übergiesst man in einem Kochfläschchen etwa 20 Grane von dem fraglichen, vorher fein zerriebenen Guano mit 1 Loth Wasser und ¼ Loth officineller reiner Salpetersäure, erhitzt das Ganze bis zum Sieden und giesst dann auf ein Filter. Von der durchgeflossenen Flüssigkeit giesst man etwas in eine sehr flache kleine Porcellanschale oder in den Deckel eines kleinen Porcellantiegels, stellt diese auf einen Topf, worin Wasser siedet, und lässt nun den Inhalt des Schälchens vollständig eintrocknen. Das Vorhandensein von nicht allzuwenig Harnsäure giebt sich jetzt schon dadurch zu erkennen, dass der Rückstand eine mehr oder weniger rothe Farbe zeigt. Noch mehr tritt aber diese hervor, wenn man die eine Hälfte der Probe mit etwas Salmiakgeist, die andere mit Kalisösung bestreicht.

Erkennung der Harnsäure in Harnsteinen und im Guano.

§ 250. Alloxan. Dieser Körper, eines der interessantesten Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure, ist in neuester Zeit als Arzneimittel in Anwendung genommen worden. Es wird erforderlichen Falls am zweckmässigsten nach folgender von Liebig und Wöhler gegebenen Vorschrift bereitet. Man wägt in einem Becherglase 4 Unzen (eine grössere Quantität auf einmal zu nehmen, ist wegen der erfolgenden Erwärmung nicht rathsam) reine Salpetersäure von 1,4 bis 1,42 spec. Gew. ab, und umgiebt das Glas mit kaltem Wasser. Die Harnsäure wird dann in kleinen Portionen nacheinander eingetragen, mit der Salpetersäure innig vermischt und jedesmal mit dem Zugeben der neuen Portion gewartet, bis die vorhergehende sich aufgelöst und die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, gegenfalls die Masse sich äusserst heftig erhitzt und das gebildete Alloxan wieder zerstört werden würde. Erst gegen das Ende der Sättigung ist dies nicht mehr zu befürchten. Die kryst. Harnsäure zerfällt hierbei unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Sauerstoff aus der Salpetersäure in Alloxan und Harnstoff ($C^{10}H^4N^4O^6 + 2HO + 2O = C^8H^2N^2O^8 + C^2H^4N^2O^2$), welcher mit der entstandenen salpeterigen Säure in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser (vergl. S. 385)

Alloxan.

Alloxan. sich umsetzt, daher das starke Aufbrausen. Schon nach Auflösung der ersten Portion von Harnsäure beginnt die Abscheidung von Alloxan als krystallinisches Pulver, da es in Salpetersäure wenig löslich ist, und nach und nach vermehrt es sich in dem Maasse, dass die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei wird. Man stellt diesen durch 24 Stunden an einem möglichst kalten Orte bei Seite, bringt dann alles abgeschiedene Alloxan auf einen mit Asbest oder grobem Glaspulver verstopften Trichter und lässt die Mutterlauge abtropfen, deren letzte Reste, so weit es möglich ist, durch vorsichtiges Aufgeben von eiskaltem Wasser verdrängt werden. Hierauf lässt man es auf einem Ziegesteine vollkommen trocken werden, bevor man es zur Reinigung umkrystallisirt. Hierzu wird es in der kleinsten erforderlichen Menge warmen Wassers von höchstens 70°, das man allmälig zugiesst, aufgelöst, dann durch einen warmen Trichter filtrit und erkalten gelassen, worauf das Alloxan in ansehnlichen wasserhellen Krystallen (2- und 2-gliedrig) anschiesst, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $C^8H^2N^2O^8 + 8HO$ entspricht. Die aus einer warm gehaltenen Auflösung entstehenden Krystalle (2- und 1-gliedrig) enthalten nur 2 Aeq. Wasser. Die ersteren Krystalle verwittern an der Luft, die letzteren nicht. Sie sind in Wasser leicht löslich; die Lösung färbt die Haut roth und theilt ihr einen widrigen Geruch mit; sie röthet Lackmus papier (daher die auch übliche Bezeichnung erythrische Säure), zerlegt aber nicht die kohlensauren Salze; sie färbt sich mit Eisenoxydulsalz und Alkali blau. In der Siedehitze entwickelt die wässerige Alloxanlösung Kohlensäure und in der Flüssigkeit findet sich dann Alloxantin und Parabansäure.

Gallensäure.

Die Säuren der Galle. § 251. Von pharmaceutischem Interesse sind ausserdem noch die ebenfalls stickstoffhaltigen sauren Producte des thierischen Körpers, welche Cholsäure und Choleïnsäure genannt werden und in Verbindung mit Natron die wesentlichen Bestandtheile der mit dem Namen Galle (*χολή*, *fel*) bezeichneten, eigenthümlichen Secretion der Leber der Thiere bilden, welche sich in der Gallenblase oder, wo diese fehlt, in den Gallengängen ansammelt und während der Verdauung in den Zwölffingerdarm ergiesst. Beide Säuren sind gepaarte Säuren, welche als nächsten Träger der Sauerheit einen und denselben sauren Körper, aber einen verschiedenen Paarling enthalten. Dieser gemeinschaftliche saure Körper wird Cholalsäure genannt; dessen Zusammensetzung entspricht im krystallisirten Zustande der Formel: $HO, C^{48}H^{39}O^{9}$. Die Cholalsäure ist in Aether und Weingeist löslich, in Wasser unlöslich, krystallisirt aus der ätherischen Lösung in geraden luftbeständigen Säulen, schmeckt bittersüss, ist leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten und wird daraus durch Säuren als eine weiche, harzähnliche Masse gefällt, die sich nach einiger Zeit zu einem Haufwerk von Krystallen umformt.

In der Cholsäure ist die Cholalsäure mit demselben Paarling verbunden, welcher in der Hippursäure (S. 288) mit Benzoësäure gepaart sich vorfindet, auch scheidet sich derselbe bei Behandlung der Cholsäure mit Alkalien ebenfalls als Glycocoll aus. In der Choleïnsäure ist die Cholalsäure mit einem schwefel-

haltigen Körper gepaart, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^4NH^5S^2O^4$ entspricht. Bei Behandlung der in Wasser gelösten Choleïnsäure mit Alkalien wird dieser Körper abgeschieden, verwandelt sich aber im Abscheidungsmomente unter Aufnahme der Elemente von 2 Aeq. Wasser in den mit dem Namen Taurin bezeichneten organischen Stoff, welcher nach der empirischen Formel $C^4NH^7S^2O^6$ zusammengesetzt ist, in grossen, wasserhellen, geruch- und fast geschmacklosen Krystallen anschiesst, welche sich in 15 bis 16 Th. kaltem Wasser lösen, neutral sind und mit Kalilösung langsam abgedampft bei einem gewissen Concentrationspunkte Ammoniak entwickeln und einen schwefeligsaures und essigsaures Kali enthaltenden Rückstand hinterlassen. — Das Taurin ist isomer, aber nicht identisch mit dem schwefeligsauren Aldehyd-Ammoniak (vgl. S. 235), identisch aber mit dem Amid der Isäthionsäure (vgl. S. 237), und kann in der That auch künstlich erzeugt werden, indem man isäthionsaures Ammoniumoxyd $= NH^4O + C^4H^5O, 2SO^3$ so lange auf 220° erhitzt, bis es 10—12 % an Gewicht verloren hat, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet (Strecker). Taurin.

Cholalsäure, sowohl reine, als auch in dem Zustande, in welchem sie in der Galle enthalten ist, mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Zuckerlösung erwärmt, färbt sich violettroth*). Reaction auf Cholalsäure und Galle überhaupt.

Die Cholsäure und die Choleïnsäure sind beide farblos. Die Galle selbst ist braun; sie verdankt die Farbe einem eigenthümlichen braunen Farbestoffe, welcher daher auch den Namen Gallenbraun (Biliphäïn) erhalten hat. Dieser Farbestoff ist durch sein Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, am besten ein Gemisch aus Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, charakterisirt. Wird nämlich einer Flüssigkeit, welche diesen Farbestoff enthält, nach und nach von solcher Mischung, ohne Umschütteln, zugefügt, so nimmt sie nacheinander eine bräunliche, grüne, violette, rothe und zuletzt eine gelbe Farbe an. Dieser Stoff bildet zuweilen in der Gallenblase Concretionen, welche die genannte Reaction mit Salpetersäure zeigen. Bei längere Zeit aufbewahrten derartigen Concrementen tritt die Reaction nicht mehr ein. Mehrentheils bestehen aber die sogenannten Gallensteine aus Cholesterin (vgl. S. 208). Gallefarbstoff.

§ 252. Die eingedickte Ochsengalle (*Fel Tauri inspissatum*) ist officinell und wird auf die Weise bereitet, dass man frische Ochsengalle erwärmt, dann durch Leinwand seiht und unter beständigem Umrühren im Dampfbade bis zur Consistenz Gereinigte Ochsengalle.

*) Diese Reaction ist derjenigen ganz ähnlich, welche beim Zusammenbringen von Veratrin mit concentrirter Schwefelsäure sich einstellt, und kann als Beweis dienen, wie sehr man sich irren kann, wenn man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen aus dem Eintreffen der einen oder der andern Reaction auf die Anwesenheit eines Alkaloids einen Schluss machen wollte, dem diese Reaction eigenthümlich ist.

Gereinigte Ochsengalle.

eines Extractes verdunsten lässt. Ein reineres, d. h. von Schleim und von einem grossen Theil des Farbestoffes befreites Präparat (*Fel Tauri depuratum*, *Natrum choleïcum*) erhält man, wenn man die bis zur Syrupsdicke verdunstete Galle in dem vierfachen Gewichte stärksten Weingeistes auflöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit der dreifachen Menge Aether vermischt. Der Niederschlag, ein Gemenge aus cholsaurem und choleïnsaurem Natron, wird von der Ueberstehenden ätherischen Lösung getrennt und im Dampfbade eingetrocknet. Er stellt zerrieben ein fast weisses Pulver dar. Aus der ätherischen Flüssigkeit kann nach vorgängigem Zusatze von etwas Wasser durch eine fractionirte Destillation der Aether und der Weingeist wieder gewonnen werden.

B. Metalle.

15. Kalium.

K = 39,2.

Vorkommen des Kaliums.

§ 253. Das Kalium (*Potassium*) ist die metallische Grundlage des Kali's (ein arabisches Wort, soviel als das Gebrannte bedeutend, in Bezug auf die Gewinnung des Kali's aus der Asche verbrannter Pflanzen), daher der Name; es wurde zuerst 1807 von H. Davy auf elektrolytischem Wege rein dargestellt. Es ist als kieselsaures Kaliumoxyd im Mineralreiche häufig verbreitet, besonders in Verbindung mit kieselsaurer Tonerde in den Feldspathgesteinen, aus denen es durch das kohlensäurehaltige Wasser ausgezogen und in die Pflanzen übergeführt wird, in deren Organismus es grösstentheils in organischsaures Salz übergeht*).

Gehalt der Pflanzenasche an Kali.

*) Die Fähigkeit der Pflanzen, das im Boden vorhandene Kali sich anzueignen, ist übrigens nicht für alle Pflanzen gleich. Manche Pflanzen bedürfen zu ihrem Gedeihen viel Kali, andere weniger, manche Pflanzenasche ist daher reich an Kali, andere dagegen arm daran. So beträgt die Ausbeute an Pottasche aus verschiedenen Pflanzen durchschnittlich von 1000 Theilen:

Fichtenholz	0,45	Gerstenstroh	5,80
Pappelholz	0,75	Farrnkraut	6,26
Buchenholz	1,45	Binse	7,22
Eichenholz	1,53	Maisstengel	17,50
Buchsbaumholz	2,26	Sonnenblumenstengel	20,00
Weidenholz	2,85	Brennnessel	25,03
Ulmenholz	3,90	Wickenkraut	27,50
Weizenstroh	3.90	Trockene Weizenstengel vor der Blüthe	47,00
Disteln	5,00	Wermuthkraut	73,00
Weinreben	5,50	Erdrauchkraut	79,00

Aber selbst bei der nämlichen Pflanze ist die Ausbeute an Asche und deren Gehalt an Kali verschieden, je nach den einzelnen Organen, welche dieselbe geliefert haben. So liefern die Blätter wohl 5—6 mal so viel Asche, als das Holz eines und desselben Baumes, und

Beim Einäschern der Pflanzen beibt es in der Asche zum grössten Theil als kohlensaures Salz zurück. Durch Auslaugen der Asche wird es nebst den übrigen in Wasser löslichen Salzen (schwefelsaures und kieselsaures Kali, Chlorkalium und Chlornatrium) aufgenommen. Die gewonnene Lauge wird eingekocht, durch successives Erkalten- und Krystallisirenlassen von den fremden Salzen theilweis befreit, die Mutterlauge endlich eingetrocknet und der trockene Rückstand calcinirt, d. h. beim Zutritte der Luft nahe bis zum Glühen erhitzt, um alles Wasser auszutreiben und die färbenden organischen Gemengtheile zu verbrennen. Die weissgebrannte Masse, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kali bestehend, kommt, in Stücke zerschlagen, unter dem Namen Pottasche in den Handel und dient theils unmittelbar, theils mittelbar zur Darstellung vieler technisch und arzneilich angewandten Kaliumverbindungen. Das Kalium selbst wird durch Desoxydation von kohlensaurem Kali dargestellt, indem man ein inniges Gemeng aus diesem und Kohle in einer Flasche aus Schmiedeeisen, womit eine passend construirte Vorlage, worin Steinöl enthalten, verbunden ist, bis nahe zum Weissglühen erhitzt. Das kohlensaure Kali wird hierbei durch die Kohle zu Kalium und Kohlenoxyd reducirt (nämlich $KOCO^2 + 2C = K + 3CO$), welche beide unter diesen Verhältnissen dampfförmig auftreten. Das Kohlenoxydgas durchströmt die Vorlage und entweicht durch eine dazu bestimmte Oeffnung in den Raum, während die Kaliumdämpfe bei ihrem Eintritte in die abgekühlte Vorlage zu Tropfen sich verdichten, welche in dem Steinöle zu Boden sinken und dadurch gegen den oxydirenden Einfluss der Luft geschützt werden. Die Operation wird durch die Leichtentzündlichkeit der Kaliumdämpfe, ganz besonders aber durch die Entstehung einer eigenthümlichen festen Verbindung aus Kalium und Kohlenoxyd innerhalb des die Flasche mit der Vorlage verbindenden eisernen Rohres, durch welche das letztere sehr leicht sich verstopft, sehr erschwert. Das gewonnene Kalium wird durch Umdestilliren gereinigt.

Bereitung der Pottasche.

Bereitung von Kalium.

Das Kalium ist zinnweiss, besitzt ein specifisches Gewicht = 0,865, ist zwischen + 10 und 15° weich wie Wachs, bei 0° spröde, schmilzt bei 55°, verdampft in Rothglühhitze in grünen Dämpfen und lässt sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre destilliren; an der Luft erhitzt, fängt es Feuer und brennt mit violetter Flamme; es zersetzt sogar eiskaltes Wasser mit grosser Heftigkeit, sich in Kaliumoxydhydrat (KOHO) umwandelnd, während der freiwerdende Wasserstoff, mit der Luft in Berührung kommend, mit violettem Lichte verbrennt, in Folge darin verdampfen-

Dessen Eigenschaften.

die erstere ist auch reicher an Kali als die letztere. Pflanzen, welche im Allgemeinen nach dem Verbrennen eine verhältnissmässig kalireiche Asche hinterlassen, werden haher auch vorzugsweise als Kalipflanzen (die Chenopodien, die Melden, der Wermuth, die Rüben u. s. w.) bezeichnet.

den Kaliums. Es verbindet sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen (K^2O, KO, KO^3), mit Schwefel in fünf, mit Chlor, Brom und Iod in einem Verhältnisse.

Kaliumoxyd und Kaliumoxydsalze.

§ 254. Das Kaliumoxyd (KO) oder Kali ist die Grundlage der Kalium-Sauerstoffsalze. Es hat von allen Basen zu den meisten Säuern die grösste Anziehung und neutralisirt sie am vollkommensten, so dass bei schwachen Säuren sogar die alkalische Reaction des Kali's vorherrscht. Die Kalisalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, sie sind feuerbeständig, wenn die Säure selbst nicht zersetzbar ist, sie färben, auf dem Oehre des Platindrathes erhitzt, die Löthrohrflamme violett. Einer nickeloxydhaltigen Boraxperle zugefügt, ertheilen sie, bei nochmaliger Umschmelzung der Perle, derselben eine blaue Farbe. Die Kalisalze sind meist in Wasser löslich; die Auflösung wird durch ätzendes und kohlensaures Natron (Unterschied von allen übrigen Basen, Natron und Ammoniak ausgenommen) nicht getrübt und auch keine, rothes Lackmuspapier röthenden Dämpfe (Unterschied von den Ammoniumsalzes) daraus entwickelt. Einige Kalisalze sind im Wasser wenig löslich, so das überchlorsaure, zweifach-weinsaure, zweifach-kleesaure und pikrinsalpetersaure Salz, daher auch nicht allzu verdünnte Lösungen von Kalisalzen durch Zusatz der genannten Säuren gefällt werden (Unterschied vom Natron). Ausserdem findet noch eine Fällung statt beim Zusatz von Platinchlorid durch Bildung von sehr wenig löslichem Kalium-Platinchlorid ($KCl + PtCl^2$) (weiterer Unterschied vom Natron), und von Fluorkieselwasserstoffsäure durch Bildung von Fluorkiesel-Fluorkalium. — Die im Mineralreiche vorkommenden und ebenso auch die künstlich dargestellten kalihaltigen Doppelsilicate, z. B. Glas, sind in reinem Wasser ganz unlöslich, mehrentheils auch durch Säuren, Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, sehr schwierig angreifbar, daher man sich auch dieser letzteren zu deren Aufschliessung bedient.

Deren Erkennung

und quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Kali's (KO = 47,2) geschieht gewöhnlich in der Form von Kalium-Platinchlorid ($KCl + PtCl^2$ = 244,4), folglich $\frac{244,4}{47,2} = 5,178$, als Divisor jedweder Quantität gewonnenen Kalium-Platinchlorids, um die entsprechende Menge Kaliumoxyds kennen zu lernen.

Pharmaceutisch angewandte Kaliumverbindungen sind folgende:

1. Kaliumoxydhydrat.

KOHO = 56,2.

(Kalihydrat, Aetzkali. *Hydras kalicus. Kali hydricum s. causticum.*)

Aetzkali.

§ 255. Wenn kohlensaures Kali und Kalkhydrat in Gegenwart einer hinreichenden Wassermenge mit einander in Wechsel-

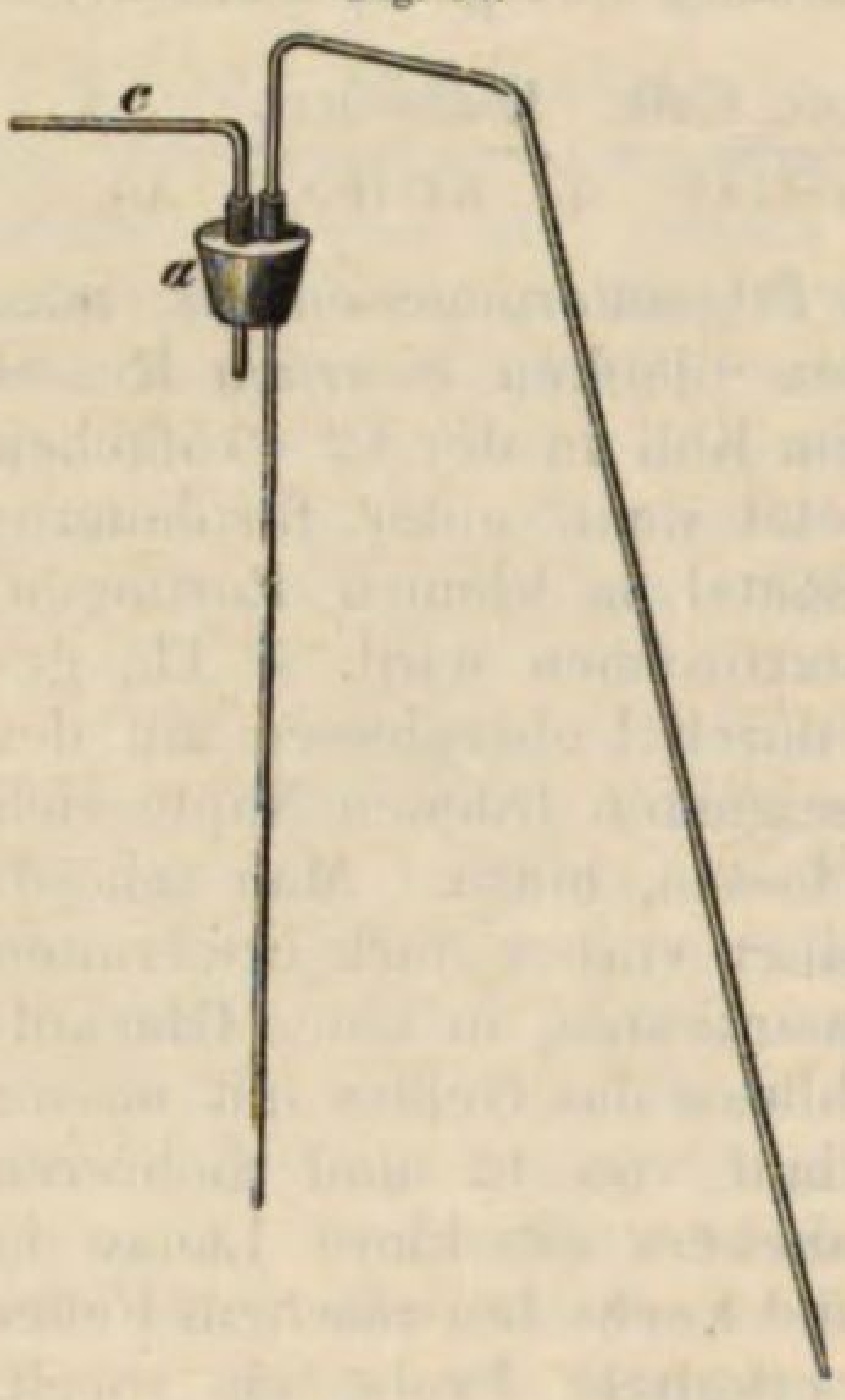
wirkung gesetzt werden, so findet zwischen beiden eine Reaction statt, es entsteht kohlensaurer Kalk, welcher als unlöslich niederfällt, und Kalihydrat, welches in Auflösung übergeht, nämlich: *Bereitung des Aetzkali's.*

$$\underbrace{KOCO^2}_{\text{Kohlens. Kali.}} + \underbrace{CaOHO}_{\text{Kalkhydrat.}} + Aq = \underbrace{CaOCO^2}_{\text{Kohlens. Kalk.}} + \underbrace{KOHO}_{\text{Kalihydrat.}} + Aq.$$

Man führt diese Operation am besten folgendermaassen aus: man erhitzt in einem mehr tiefen als weiten blanken eisernen Kessel eine Auflösung von 4 Th. kohlensaurem Kali in der 12—15fachen Wassermenge bis zum Sieden und setzt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel in kleinen Portionen, so dass das Sieden dadurch nicht unterbrochen wird, 3 Th. gebrannten Kalk, welchen man vorher durch Uebergiessen mit der dreifachen Wassermenge in einem geeigneten irdenen Napfe sich zum gleichförmigen Brei hat löschen lassen, hinzu. Man schöpft hierauf das noch heisse Gemisch in einen vorher stark erwärmten irdenen Ballon oder, bei kleineren Quantitäten, in einen Glaskolben von angemessener Grösse, verschliesst das Gefäss mit nasser Blase und lässt absetzen. Nach Verlauf von 12 und mehreren Stunden lässt man mittelst eines Glashebers die klare Lauge in den wohlgereinigten Kessel ablaufen und kocht bei raschem Feuer ein, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe ein specif. Gew. = 1,34 zeigt, oder, was dasselbe ist, bis 4 Unzen davon ein Glas füllen, das 3 Unzen destillirtes Wasser fasst. Man giesst nun die Lauge noch heiss in eine vorher etwas erwärmte Porcellanmensur von passender Grösse, bedeckt diese mit einer erwärmten Glasplatte und lässt soweit erkalten, bis die Flüssigkeit ohne Gefahr in eine oder mehrere erwärmte Flaschen abgegossen werden kann, welche gut verschlossen werden, und stellt diese dann durch einige Tage an einen kühlen Ort bei Seite, damit die noch darin enthaltenen fremden Salze (schwefelsaures Kali, Chlorkalium) möglichst vollständig herauskrystallisiren. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man die abgeklärte Flüssigkeit, welche in diesem Zustande der Concentration sehr nahe $^1/_3$ ihres Gewichtes Kalihydrat in Auflösung enthält und Aetzkaliflüssigkeit, Aetzkalilauge, *Liquor Kali hydrici s. caustici* genannt wird, mittelst eines Glashebers in das dazu bestimmte Gefäss abfliessen und verschliesst dieses mit einem eingeriebenen Glasstöpsel, welchen man vor dem Einsetzen mit Wallrath überzieht. — Um die Lauge mit Bequemlichkeit abheben zu können, bedient man sich einer Hebervorrichtung von nachstehender Form (Fig. 94). Der Stöpsel *a* passt genau in die Mündung der die Lauge enthaltenden Flasche, sobald der Schenkel *b* in diese bis nahe oberhalb des Bodensatzes eingesenkt worden ist. Man hat nun, um das Abfliessen zu bewirken, nur nöthig, durch die kurze, an beiden Enden offene Röhre zu blasen. — Auf den in dem Ballon oder Kolben zurückgebliebenen kohlensauren Kalk *Aetzkaliflüssigkeit.*

Kali causticum siccum. wird Wasser gegossen, das Ganze gut umgeschüttelt und wieder absetzen gelassen. Diese verdünnte Lauge kann entweder bis zum nächsten Male aufbewahrt und als Lösungswasser benutzt werden, oder man verbraucht sie zu irgend einem anderen schicklichen Zwecke, z. B. zum Auflösen von Schwefel bei der Schwefelmilchbereitung.

Fig. 94.



Behufs der Gewinnung trockenen Aetzkali's wird eine beliebige Menge von der vorerwähnten Lauge in einem silbernen Kessel bei raschem Feuer eingekocht, bis etwas davon beim Auftröpfeln auf einen kalten Körper erstarrt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man den Kessel vom Feuer, setzt ihn auf einen Strohkranz und rührt mit einem silbernen Spatel so lange, bis der Inhalt zu einem groben Pulver erstarrt ist, welches man sogleich in das bereitstehende erwärmte Aufnahmegefäss füllt und vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrt. Das Präparat führt in dieser Form den Namen *Kali hydricum s. causticum siccum* und enthält noch gegen 23 % oder 3 Aeq. Wasser. Die Krystalle, welche sich aus einer sehr concentrirten Lösung bei starker Abkühlung bilden, enthalten 4 Aeq. Krystallwasser.

Kali causticum fusum. Wird das Einkochen weiter fortgesetzt, bis weisse ätzende Dämpfe aus der ölähnlichen feurigflüssigen Masse aufzusteigen beginnen, so ist alles Krystallwasser entwichen, und die Dämpfe sind nur reines Kalihydrat. Die flüssige Masse wird nun mit Hilfe einer mit einem Ausguss versehenen silbernen Kelle ausgeschöpft und in eine etwas erwärmte Form von polirtem Eisen, wie sie zum Höllenstein benutzt wird, allmälig ausgegossen. Die erstarrten Stangen werden sogleich in das bereitstehende erwärmte Gefäss gebracht und dieses luftdicht verschlossen. Das also geformte Präparat führt den Namen *Kali hydricum s. causticum fusum s. in baculis*, früher *Lapis causticus Chirurgorum.*

Eigenschaften des Aetzkali's. Das eingetrocknete Aetzkali ist ein weisses, krümliches, höchst hygroskopisches Pulver, das geschmolzene bildet spröde, weisse Stängelchen von der Dicke eines Federkiels. Erhitzt schmilzt das erstere zunächst in seinem Krystallwasser, verliert dieses allmälig, kommt endlich in höherer Temperatur in feurigen Fluss und verdampft bei Rothglühhitze in weissen ätzenden Dämpfen. An der Luft ziehen beide leicht Feuchtigkeit und Kohlensäure an und zerfliessen endlich. Das Aetzkali ist in Wasser und Weingeist unter starker Erhitzung leicht, in Aether wenig löslich. Die

weingeistige Lösung ist unter dem Namen *Tinctura kalina**) officinell; sie nimmt mit der Zeit eine braunrothe Farbe an in Folge einer allmäligen zersetzenden Einwirkung des alkalischen Oxyds auf den Weingeist, wodurch neben Essig- und Ameisensäure Aldehydharz gebildet wird, welches eben die Färbung bewirkt. Im reinsten Zustande besteht das Aetzkali aus 84 Th. Kaliumoxyd und 16 Th. Wasser. Die officinellen Präparate enthalten aber stets grössere oder geringere Spuren fremder Substanzen, nämlich Chlorkalium, phosphorsaures, kohlensaures und kieselsaures Kali, Thonerde, Eisen- und Manganoxyd, welche aus den zur Darstellung verwandten Materialien herrühren und für dessen arzneiliche Anwendung, wenn sie sich nicht in allzugrosser Menge vorfinden, ohne Nachtheil sind. Chemisch reines Aetzkali kann man nur mit Anwendung chemisch reinen kohlensauren Kali's und chemisch reinen Aetzkalks oder von schwefelsaurem Kali und Aetzbaryt gewinnen, doch ist auch hier eine Einmengung von kohlensaurem Kali, durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft während des Einkochens und Aufbewahrens veranlasst, nicht zu vermeiden.

Officinelles Aetzkali ist nicht chemisch rein.

Das Kalihydrat zerlegt die ammoniakalischen, erdigen und metallischen Salze, indem es sich der Säuren bemächtigt und die Basen ausscheidet, wovon einige sich in einem Ueberschuss desselben lösen (Thonerde, Zink-, Zinn- und Bleioxyd); es neutralisirt die Säuren und sauren Salze, ohne damit aufzubrausen; es löst Schwefel auf unter Bildung von Schwefelkalium und unterschwefeligsaurem Kali; Chlor, Iod und Brom, unter Bildung von Chlor-, Iod- und Bromkalium und von chlor-, iod- und bromsaurem Kali. Auch Phosphor wird beim Kochen mit einer concentrirten Kalihydratlösung aufgelöst unter Erzeugung von unterphosphorigsaurem Kali und selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase. Einige Metalle, so Zink und Zinn, zerlegen in Berührung mit einer Auflösung von Kalihydrat das Wasser und verwandeln sich in Oxyde, welche sich in der Lauge lösen, gleichzeitig wird Wasserstoffgas entwickelt; andere werden dadurch disponirt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, wodurch ebenfalls Oxyd entsteht, welches vom Kali als Oxydhydrat aufgenommen wird (Kupfer). Dagegen wird Eisen, welches sich in feuchter Luft so leicht oxydirt, in Berührung mit Kalilauge vor Oxydation geschützt, doch nimmt Kalihydrat, wenn es in sehr concentrirter Lösung in Eisen eingekocht oder geschmolzen wird, Eisenoxyd auf, daher die nothwendige Anwendung von silbernen Gefässen bei Darstellung trockenen Aetzkali's. Auf organische Substanzen

Chemisches Verhalten des Kalihydrats.

*) Diese Tinctur führte ehemals den Namen *Tinctura Antimonii acris*. Behufs ihrer Bereitung wurde eine Mischung aus 4 Th. Antimonmetall und 8 Th. Salpeter verpufft, dann noch eine Stunde lang im Glühen erhalten, der Rückstand nach dem Erkalten fein pulverisirt und mit 12 Th. höchst rectificirtem Weingeist digerirt. Die erhaltene Tinctur enthielt veränderliche Mengen Aetzkali, Spuren von salpeterigsaurem und antimonsaurem Kali; nach längerer Aufbewahrung verschwinden auch diese letzteren Salze, und es findet sich darin nichts von Spiessglanz mehr vor.

Tinctura Antimonii acris.

Chemisches Verhalten des Kalihydrats.

wirkt Kalilösung höchst kräftig ein; sie verändert die Pflanzenfarben, färbt die Abkochungen von Vegetabilien dunkler und ertheilt denselben einen widerlichen, laugenhaften Geruch; sie verhindert die Coagulation des Eiweisses und des Blutes, fällt weder Gallerte noch Milch. Viele organische Stoffe, sowohl vegetabilischen als auch thierischen Ursprungs, welche an und für sich in Wasser unlöslich sind, werden davon gelöst, erleiden aber dabei in den meisten Fällen eine innere Entmischung und werden in anderweitige Verbindungen von entschieden saurem Charakter umgewandelt (z. B. die Fettstoffe), wie denn überhaupt die Anforderung nach dem chemischen Gegensatze sich bei keinem Körper so kräftig äussert, als bei dem Kali und den alkalischen Oxyden überhaupt, und es beruhen hierauf die meisten und die wichtigsten Anwendungen des Kali's in vielen Zweigen der Technik und Industrie, ebenso auch dessen zerstörende Einwirkung auf alles Lebende. Bei innerem Genuss ist die schnelle Anwendung von mit Wasser emulsionsartig gemischter Oelsäure oder in deren Ermangelung eines Gemisches aus Oel und Bittersalzlösung das zweckmässigste Gegenmittel.

Erkennung des Kalihydrats.

§ 256. Man erkennt das Aetzkali als solches an dem äusseren Ansehen, der leichten Löslichkeit in Wasser und dem Verhalten dieser Lösung gegen Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd und Weinsäure.

Vom Wasser wird es leicht zu einer mehr oder weniger klaren Flüssigkeit gelöst, welche die Finger schlüpfrig macht, Veilchensaft grünt, Curcumapapier bräunt, rothes Lackmuspapier bläuet.

In aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd bringt Kalilösung einen hellbraunen, beim Erwärmen schwarzen Niederschlag hervor, welcher durch weiteren Zusatz der Kalilösung nicht verschwindet. In aufgelöstem schwefelsauren Zinkoxyd erzeugt Kalilösung einen weissen Niederschlag (Zinkoxydhydrat), welcher bei weiterem Zusatz der Kalilösung verschwindet, beim Zusatz von Schwefelammonium wieder zum Vorschein kommt (Schwefelzink).

In der 4—6fachen Wassermenge aufgelöste Weinsäure zu Kalilösung in Uebermaass zugesetzt, ruft nach kurzer Zeit die Entstehung eines krystallinischen Niederschlages von saurem weinsauren Kali hervor (Unterschied von Natronlösung).

Prüfung auf Reinheit.

Die hinreichende Reinheit ergiebt sich, *a*) wenn beim Uebergiessen mit der doppelten Menge Wassers die Auflösung ohne erheblichen Rückstand erfolgt und die Lösung beim Zusatz der vierfachen Menge stärksten Weingeistes einen nur geringen krystallinischen oder flüssigen Niederschlag liefert — gegenfalls enthält das Präparat grössere Mengen fremder Stoffe (Kalk, salzsaures, kohlensaures und kieselsaures Kali) als zulässig; *b*) wenn die klar filtrirte Lösung in der zehnfachen Wassermenge weder

vor noch nach dem Ansäuren mit reiner Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser irgendwie getrübt wird.

Chemisch reines Aetzkali muss sich in gleichviel Wasser vollkommen klar auflösen, auch darf die Auflösung beim Vermischen mit gleichviel starkem Weingeist nicht getrübt werden. Die durch Uebersättigung mit reiner Salpetersäure erhaltene saure Flüssigkeit darf weder durch Aetzammoniak (Thonerde), noch salpetersaures Silber, noch auch durch salpetersauren Baryt irgend eine Trübung erleiden, auch nach dem Eintrocknen beim Wiederauflösen keine Kieselsäure zurücklassen. **Verhalten chemisch reinen Aetzkali's gegen Reagentien.**

2. Kohlensaures Kali.

$KOCO^2 = 69{,}2.$

(*Kali carbonicum s. Carbonas kalicus.*)

Das kohlensaure Kali kommt in den Officinen in drei verschiedenen Formen vor, nämlich:

a) Rohes kohlensaures Kali oder Pottasche.

(*Kali carbonicum crudum, Cineres clavellati.*)

§ 257. Ueber die Gewinnung der Pottasche ist S. 391 das Wesentlichste mitgetheilt. So wie sie im Handel vorkommt, erscheint die Pottasche in Form von trockenen, festen Stücken von weisser Farbe, zuweilen durch Mangangehalt etwas bläulich, oder durch einen geringen Gehalt an Schwefelkalium röthlich gefärbt. In lose verschlossenen Gefässen aufbewahrt, zieht sie Feuchtigkeit an, wird feucht und zerfliesst endlich; sie ist in Weingeist unlöslich, in Wasser nur zum Theile löslich, je geringer der Rückstand, desto besser. Sie besteht zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ aus kohlensaurem Kali und zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ aus anderweitigen fremden Stoffen (nämlich: schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, kohlensaurem Natron und Chlornatrium, Kieselsäure, Sand, Spuren von Eisen- und Manganoxyd, Phosphorsäuresalzen). Die Pottasche wird nicht unmittelbar zu arzneilichen Zwecken benutzt, sondern nur zur Gewinnung des nachfolgenden Salzes; in der Technik dagegen vertritt sie meistens die Stelle des letzteren und ihre Anwendung ist sehr gross und mannigfaltig. Bei den allermeisten dieser Anwendungen wird aber ihre Wirksamkeit wesentlich durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kali bedingt, daher es auch für den Consumenten besonders wichtig ist, diesen bei dem Ankauf festzustellen. Die preuss. Pharmakopöe fordert, dass der Gehalt an kohlensaurem Kali nicht weniger als 70 % betrage. Um dies zu ermitteln, hat man nur nöthig, 100 Grane davon in einem Becherglase mit einer Unze Wasser zu übergiessen und darauf 200 Gr. officineller reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. allmälig zuzufügen. Nachdem Alles gleichmässig **Pottasche.**

Quantitative Prüfung der Pottasche.

zertheilt ist und das Aufbrausen aufgehört, prüft man die Mischung mit einem Streifen blauen Lackmuspapieres — bleibt dieser blau, so war der Gehalt an kohlensaurem Kali grösser als 70 %, wird das Papier roth, so ist der Gehalt geringer. — Will man den Gehalt an kohlensaurem Kali annähernd genau kennen lernen, so wäge man von der fraglichen Pottasche 200 Gr. ab, schütte diese in ein passendes tarirtes Gefäss, füge 800 Gr. Wasser hinzu und befördere durch Umrühren mit einem Glasstabe das vollständige Zergehen des Salzes. Anderseits wäge man in ein anderes Becherglas von passender Grösse 200 Gr. officinelle Salpetersäure genau ab und füge von der abgeklärten alkalischen Lösung unter stetem Umrühren so lange zu, bis die saure Reaction aufgehört, was man sehr leicht mittelst eines Streifens Lackmuspapiers, welchen man von Zeit zu Zeit mit dem Glasstabe betupft, ermitteln kann. Sobald dieser Zeitpunkt erreicht ist, bestimmt man die Gewichtsabnahme der alkalischen Lösung. Diese mit 5 getheilt giebt als Quotienten die Quantität Pottasche, worin 70 Gr. reines kohlensaures Kali enthalten sind. Hatte man z. B. 480 Th. von der Lösung verbraucht, so ist $\frac{480}{5} = 96$, d. h. 96 Th. von der fraglichen Pottasche enthalten 70 Th. wirkliches kohlensaures Kali oder 100 Th. enthalten sehr nahe 73 Th., denn

$$96 : 70 = 100 : 72{,}92.$$

Anderweitige Prüfung durch Kleesäure.

Bequemer kann man diese und andere Prüfungen ähnlicher Art ausführen mittelst einer titrirten Lösung von reiner Kleesäure und einer in halbe Cubikcentimeter getheilten Bürette. Um die titrirte Kleesäurelösung zu bereiten, wäge man auf einer guten Wage genau 910 Grane reine krystallisirte Kleesäure ab, bringe sie in eine Litreflasche (Fig. 95), fülle diese zu zwei Dritteln mit destillirtem Wasser voll und bewirke die Lösung durch Umschwenken. Ist dieses geschehen, so fülle man destillirtes Wasser bis an den Strich nach, verschliesse die Flasche, schüttele mehrere Male tüchtig durch und giesse nun die Flüssigkeit in eine dazu bestimmte Flasche, welche gut verschlossen wird, über. 100 CC. von dieser Probesäure, 91 Gr. krystallisirte Kleesäure ($C^2O^3 3HO = 63$) enthaltend, entsprechen genau 100 Granen vollkommen trockenen chemisch reinen kohlensauren Kali's, denn:

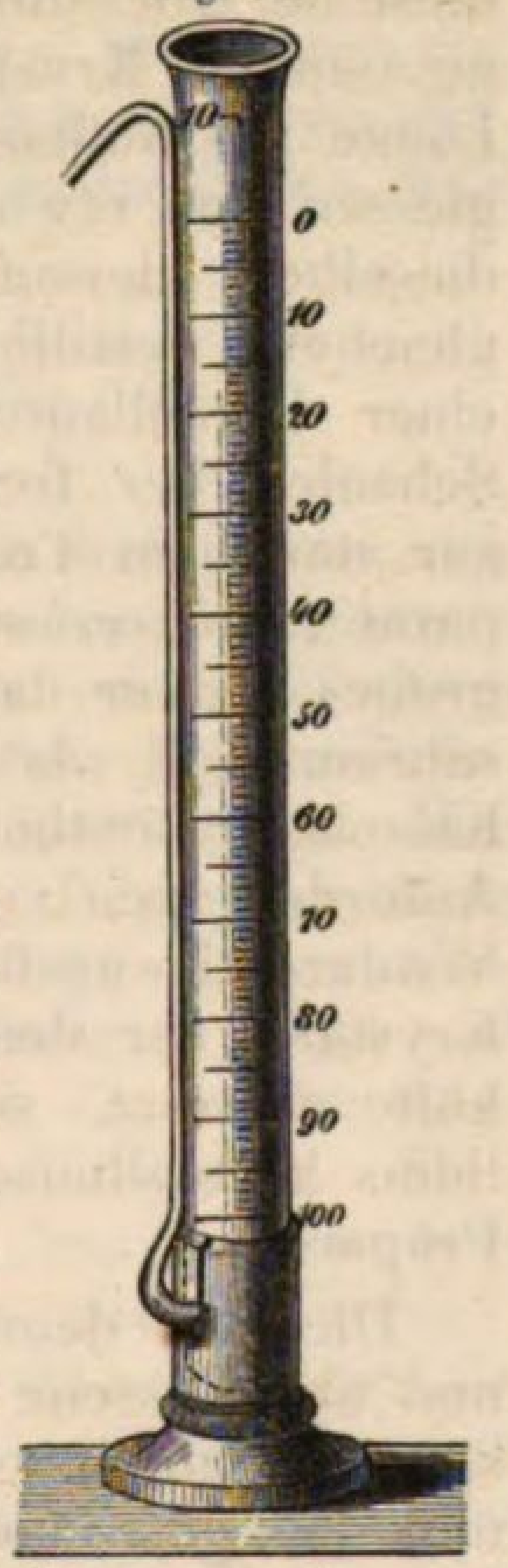
Fig. 95.



$$\underbrace{63{,}0}_{\text{Aeq. der Kleesäure.}} : \underbrace{69{,}2}_{\text{Aeq. des kohlensaur. Kali's.}} = 91 : 100.$$

Bei der Prüfung hat man daher weiter nichts nöthig, als 100 Gr. von dem fraglichen kohlensauren Kali abzuwägen, diese in einem Be-

Fig. 96.



cherglase mit etwas heissem Wasser zu zerrühren und aus der in halbe Cubikcentimeter getheilten Bürette (Fig. 96) so lange von der Probesäure zuzufügen, bis alle alkalische Reaction verschwunden. Die Anzahl der hierzu verbrauchten Cubikcentimeter von der Probesäure entsprechen genau ebensoviel Granen reinen kohlensauren Kali's in den 100 Granen des geprüften Salzes.

b) Gereinigtes kohlensaures Kali.

(*Kali carbonicum depuratum.*)

§ 258. Man übergiesst in einem eisernen Gefässe eine beliebige Menge Pottasche mit anderthalbmal soviel Wasser, rührt mit einem eisernen Spatel wohl um, bis Alles zu einem gleichförmigen dünnen Brei zerflossen ist, und lässt dann die Nacht über ruhig stehen. Die klare Flüssigkeit wird mittelst einer heberförmig in einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre klar abgelassen, der grösstentheils aus schwefelsaurem Kali bestehende Rückstand aber auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen und gut abfliessen gelassen. Die vereinigten, durch längeres Stehen geklärten Flüssigkeiten werden durch weisses Fliesspapier filtrirt. Das Filtrat wird in einem blanken eisernen Kessel bis zur Trockne verdampft, wobei zuletzt mit einem eisernen Spatel fortdauernd umgerührt werden muss. Das trockene Salz wird noch warm in die dafür bestimmten, etwas erwärmten Gefässe gefüllt und mit dem Namen einmal gereinigte Pottasche (*Kali carbonicum semel depuratum*) bezeichnet. Es ist zu gewissen pharmaceutischen Zwecken, so zur Bereitung der zu Bädern bestimmten Schwefelleber, hinreichend rein. Einmal gereinigtes kohlensaures Kali.

Um ein noch reineres Präparat zu gewinnen, übergiesst man in einem blanken eisernen Gefässe oder in einer Porcellanschaale eine beliebige Menge von diesem einmal gereinigten kohlensauren Kali mit gleichviel Wasser, rührt bis zur Lösung mit einem eisernen oder porcellanenen Spatel wohl um, giesst in eine passende Flasche über, lässt durch 24 Stunden ruhig stehen und filtrirt endlich durch weisses Fliesspapier. Man lässt das Filtrat in einer Porcellanschaale im Sandbade oder in einem blanken eisernen Kessel über freiem Feuer ohne Aufkochen soweit verdunsten, bis sich eine starke Salzhaut gebildet, und lässt dann das Gefäss möglichst langsam erkalten. Nach Verlauf von 24 Stunden und darüber giesst man die Lauge von den gebildeten Krystallen ($KO\,CO^2\,2HO$) ab, wiederholt mit der Lauge Zweimal gereinigtes kohlensaures Kali.

Durch Krystallisation gereinigtes kohlensaures Kali.

dieselbe Operation noch ein- oder zweimal, vereinigt endlich die gesammten Krystalle in einem Verdrängungstrichter, lässt die Lauge gut abfliessen und wäscht dann die Krystalle durch Aufgiessen von etwas eiskaltem destill rtem Wasser ab. Man bringt dieselben hierauf in die Porcellanschaale zurück, löst sie in gleichviel destillirtem Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat in einer Porcellanschaale im Sandbade oder in einer silbernen Schaale über freiem Feuer unter fortdauerndem Umrühren bis zur staubigen Trockne verdampfen. — Das also gewonnene Präparat (*Kali carbonicum bis depuratum*) stellt ein blendend weisses grobes Pulver dar, welches vollkommen frei ist von schwefelsaurem Kali, höchstens 1 % Chlorkalium und nur Spuren von Kieselsäure enthält und allen arzneilichen und pharmaceutischen Anforderungen vollkommen genügt. — Wenn man die Operation Winterszeit ausführt und die filtrirte concentrirte Lösung der Krystalle vor dem Eintrocknen längere Zeit einer starken Frostkälte aussetzt, so scheidet sich der grösste Theil des Chlorkaliums krystallinisch ab, und man erhält dann ein noch reineres Präparat.

Die von dem krystallisirten kohlensaurem Kali abgegossene und abgeflossene Mutterlauge, welche sehr reich ist an Kieselsäure, kann in einem eisernen Kessel zur Trockene verdampft und das gewonnene trockene Salz unbedenklich zur Bereitung von roher Schwefelleber verwandt werden, welche auf diese Weise noch reiner ausfällt, als die durch unmittelbare Anwendung von roher Pottasche gewonnene.

Kohlensaures Kali aus Weinstein.

Das durch Glühen von gereinigtem Weinsteine (österreich. Pharmakopöe) oder durch Verpuffen eines Gemisches aus 2 Th. gereinigtem Weinstein und 1 Th. gereinigtem Salpeter (preuss. Pharmacopöe) bereitete sogenannte reine kohlensaure Kali (*Kali carbonicum purum e Tartaro*, ehemals *Sal Tartari*) ist weit kostspieliger als das vorhergehende Präparat, darum aber doch nicht reiner. Diess ist besonders mit dem letzteren der Fall, indem bei der Verpuffung der Stickstoff der Salpetersäure zur Bildung einer nicht unbedeutenden Menge von Cyankalium und cyansaurem Kali Veranlassung giebt, und wird die Lauge in einem eisernen Kessel verdunstet, so ruft das Cyankalium die Entstehung von Cyaneisenkalium hervor, welches sich dann nicht mehr entfernen lässt. Geschieht das Eindämpfen in einer Porcellanschaale, so findet solche Bildung allerdings nicht statt, sondern es geht in diesem Falle das Cyankalium in Ammoniak und ameisensaures Kali (nämlich $KC^2N + 4HO = NH^3 + KO, C^2HO^3$), das cyansaure Kali in kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniumoxyd (nämlich $KO, C^2NO + 4HO = KOCO^2 + NH^4O, CO^2$) über, daher auch der starke Geruch nach Ammoniak, welcher dabei wahrgenommen wird. Ausserdem kann auch leicht ein Theil des Salpeters unzersetzt zurückbleiben, wenn nach geschehener Verpuffung das

Glühen nicht noch eine Zeitlang unterhalten wird, was die Vorschrift der preuss. Pharmakopöe nicht erwähnt. Ganz frei von Chlorkalium ist überdem das Präparat auch nicht, da vorschriftsgemäss nicht reines, sondern nur gereinigtes salpetersaures Kali angewandt werden soll.

c) Reines kohlensaures Kali.

(*Kali carbonicum purissimum.*)

§ 259. Chemisch reines kohlensaures Kali stellt man sich folgendermaassen dar: Eine beliebige Menge zweimal gereinigtes kohlensaures Kali wird in der doppelten Menge reinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von umkrystallisirter käuflicher Kleesäure neutralisirt. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen, filtrirt abermals und verdampft endlich zur Krystallisation. Das gewonnene neutrale kleesaure Kali wird in 3 Th. reinen Wassers gelöst und zu dieser Lösung auf 12 Th. gelösten Salzes 8 Th. in der doppelten Menge heissen Wassers gelöste Kleesäure zugefügt. Man lässt die Mischung unter zuweiligem Umrühren erkalten, sammelt das abgeschiedene zweifach-kleesaure Kali in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen wird, lässt gut abtropfen, giesst den Trichter von Neuem mit kaltem destillirten Wasser voll, lässt gut abtropfen und prüft das zuletzt Abtropfende mit verdünnter Baryt- und Silberlösung. Sollte noch eine Trübung stattfinden, so wiederholt man das Auswaschen mit destillirtem Wasser noch einmal. Man lässt hierauf das Salz trocken werden und verwandelt es endlich in kohlensaures Kali durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Silber- oder Platintiegel. Der Rückstand ist durch etwas Kohle graulich gefärbt. Durch Auflösen in destillirtem Wasser, Filtriren und Verdampfen des Filtrats in einer silbernen Schaale erhält man ein blendend weisses Salz. Chemisch reines kohlensaures Kali.

§ 260. Das vollkommen ausgetrocknete einfach kohlensaure Kali besteht in 100 Th. aus 68,2 Kali und 31,8 Th. Kohlensäure, das krystallisirte enthält 2 Aequiv. oder 20 % Wasser, das bis zur Trockene verdunstete kann noch 12—16 % Wasser enthalten, ohne feucht zu erscheinen. An der Luft zieht es Feuchtigkeit und auch etwas Kohlensäure an und zerfliesst endlich (*Oleum Tartari per Deliquium*). Es löst sich in gleichviel Wasser, nicht in starkem Weingeist. Die wässerige Lösung ist farblos, schmeckt scharf laugenhaft, braust mit Säuren stark auf, bräunt Curcumapapier und färbt Veilchensaft grün, trübt Silberlösung weiss (Unterschied vom Aetzkali). — Eine Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser von 1,33 spec. Gewicht ist unter dem Namen *Liquor Kali carbonici* officinell und enthält sehr nahe $1/3$ wasserleeres Salz. Die concentrirteste Lösung enthält 49 % Salz, besitzt ein spec. Gew. = 1,54 und siedet bei 113°. Eigenschaften des kohlensauren Kalis.

Erkennung und Prüfung des kohlensauren Kali's.

Man erkennt das kohlensaure Kali als solches am äusseren Ansehen, an dem Verhalten vor dem Löthrohre, der leichten Auflöslichkeit in gleichviel Wasser, dem Verhalten dieser Lösung gegen Reagenspapier und Silberlösung und dem starken Aufbrausen und gleichzeitig entstehenden krystallinischen Niederschlage beim Zusatze von aufgelöster Weinsäure im Uebermaass. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Wasser, Essigsäure und Schwefelwasserstoff.

Mit gleichviel Wasser muss es eine vollkommen klare Lösung geben, gegenfalls enthält es mehr fremde Stoffe als zulässig;

die wässerige Lösung darf bei der Uebersättigung mit verdünnter Essigsäure keine Trübung erleiden, gegenfalls ist der Gehalt an Kieselsäure nicht unbedeutend;

die essigsaure Flüssigkeit darf beim Vermischen mit dem doppeltem Volum Schwefelwasserstoffwasser weder Trübung noch Fällung erleiden.

Chemisch reines kohlensaures Kali giebt mit destillirtem Wasser eine vollkommen klare Auflösung, welche nach Uebersättigung mit Essigsäure weder durch ätzendes noch durch oxalsaures Ammoniak, und eben so wenig durch essigsaure Silber- und Barytlösung irgend eine Trübung erleidet. Mit reiner Salzsäure wenig übersättigt, dann in einem Platinschälchen verdunstet, liefert es einen Salzrückstand, welcher ohne alle Trübung in destillirtem Wasser sich wieder auflösen muss. Ein weisser Rückstand ist Kieselsäure.

3. Zweifach-kohlensaures Kali.

$KO HO 2CO^2 = 100,2.$

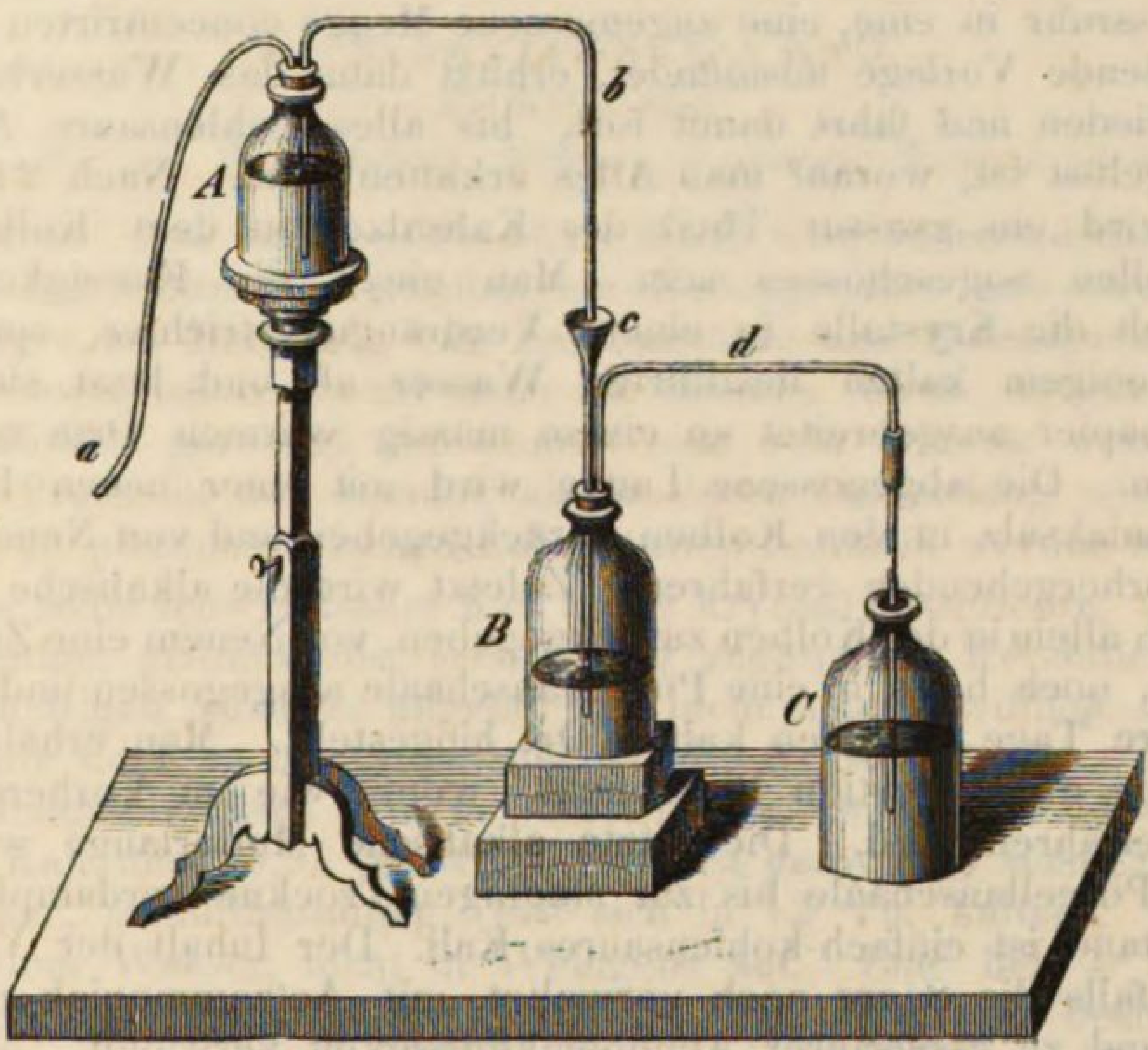
(*Kali carbonicum acidulum s. bicarbonicum, Bicarbonas kalicus.*)

Zweifach-kohlensaures Kali.

§ 261. *a*) Man leitet das bei der Darstellung von essigsaurem Kali sich entwickelnde Kohlensäuregas unter Anwendung einer zweckmässigen Vorrichtung (Fig. 97 stellt die Zusammenstellung einer solchen Vorrichtung dar. Die Flasche *A* enthält eine Auflösung von kohlensaurem Kali in 2 Th. Wasser, *B* enthält concentrirten Essig, *C* endlich das zu neutralisirende kohlensaure Kali. Nachdem der Apparat zusammengesetzt, bewirkt man durch Blasen in *a* das Ueberfliessen der alkalischen Flüssigkeit; *b* ist bei *c* in eine feine Spitze ausgezogen, damit das Herabfliessen der alkalischen Flüssigkeit nur in einem feinen Strahle stattfinde, auch muss, wie sich von selbst versteht, der äussere verticale Schenkel der Röhre *b* etwas länger sein, als der innere, endlich besteht die Röhre *d* aus 2 Stücken, um derselben eine hinreichende Beweglichkeit zu verleihen und sie dadurch beim Umschütteln von *C* vor dem Zerbrechen zu schützen) in eine Auflösung von zweimal gereinigtem kohlensauren Kali in der

fünffachen Menge Wassers. Das diese letztere Lösung enthaltende Gefäss wird in ein anderes, Wasser von 30—35° Temperatur enthaltendes Gefäss gestellt. Es hat dies zum Zwecke, **Bereitung von zweifach-kohlensaurem Kali.**

Fig. 97.



durch Erwärmung die Absorption des Kohlensäuregases zu begünstigen und die Bildung von Krystallen, wodurch das Gasableitungsrohr sich leicht verstopfen könnte, zu verhindern. Sobald die Kohlensäureentwickelung vollendet (auf 2 Th. mit Essigsäure zu neutralisirenden Kali's nimmt man in Berücksichtigung, dass ein Theil Kohlensäure unabsorbirt entweicht, nur 1 Th. in 5 Th. Wasser gelöstes kohlensaures Kali), wird der Apparat auseinandergenommen, die alkalische Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt, dann in einer Porcellanschaale im Wasserbade bis auf etwa die Hälfte verdunstet und endlich an einen kalten Ort, daher am besten zur Winterszeit, zum Krystallisiren hingestellt. Mit der von den gebildeten Krystallen abgegossenen Mutterlauge kann die Operation des Verdunstens und Erkaltenlassens noch einmal wiederholt werden. Die gesammten Krystalle lässt man in einem Verdrängungstrichter gut abfliessen, spült sie mit etwas eiskaltem destillirten Wasser ab und lässt sie endlich über weissem Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte trocken werden. Die mit dem Aussüsswasser vereinigte letzte Mutterlauge liefert, in einer porcellanen oder silbernen Schaale bis zur staubigen Trockne verdunstet, den Rest des Salzes als einfach-kohlensaures Kali zurück.

Anderweitige Bereitung von zweifach-kohlensaurem Kali.

b) Man löst 1 Th. zweifach-gereinigtes kohlensaures Kali in 2 Th. Wasser, filtrirt, wenn nöthig, die Auflösung, giesst dieselbe in einen Kolben von passender Grösse, schüttet ½ Th. officinelles kohlensaures Ammoniumoxyd in haselnussgrossen Stücken hinzu, setzt den Kolben in ein Wasserbad, lutirt einen Helm auf, dessen Ausflussrohr in eine, eine angemessene Menge concentrirten Essigs enthaltende Vorlage ausmündet, erhitzt dann das Wasserbad bis zum Sieden und fährt damit fort, bis alles kohlensaure Ammoniak gelöst ist, worauf man Alles erkalten lässt. Nach 24 Stunden wird ein grosser Theil des Kalisalzes in dem Kolben in Krystallen angeschossen sein. Man giesst die Flüssigkeit ab, sammelt die Krystalle in einem Verdrängungstrichter, spült sie mit wenigem kalten destillirten Wasser ab und lässt sie über Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte trocken werden. Die abgegossene Lauge wird mit einer neuen Portion Ammoniaksalz in den Kolben zurückgegeben und von Neuem wie im Vorhergehenden verfahren. Zuletzt wird die alkalische Lauge für sich allein in den Kolben zurückgegeben, von Neuem eine Zeitlang erhitzt, noch heiss in eine Porcellanschaale ausgegossen und durch mehrere Tage an einen kalten Ort hingestellt. Man erhält hierbei eine dritte Portion Bicarbonat, womit wie im Vorhergehenden verfahren wird. Die letzte alkalische Mutterlauge wird in einer Porcellanschaale bis zur staubigen Trockne verdampft; der Rückstand ist einfach-kohlensaures Kali. Der Inhalt der Vorlage wird, falls die Säure noch vorwaltet, mit Aetzammoniak neutralisirt und zu essigsaurer Ammoniakflüssigkeit verwandt.

Eigenschaften.

Das zweifach-kohlensaure Kali bildet wasserhelle, farb- und geruchlose, geschoben vierseitige Tafeln oder Säulen, dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehörend, welche in 100 Th. 47 Th. Kali, 44 Th. Kohlensäure und 9 Th. Wasser enthalten, an der Luft keine Veränderung erleiden und sich in 4—5 Th. kalten Wassers, nicht in Weingeist lösen. Die Auflösung reagirt neutral, schmeckt nur sehr wenig alkalisch, fällt nicht die Bittererdesalze, sonst aber alle vom einfach-kohlensauren Kali zerlegbaren Salze mit anorganischer Basis, und lässt in der Siedehitze Kohlensäure entweichen.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das zweifach-kohlensaure Kali an der äusseren Form und dem unter starker Entwickelung von Kohlensäuregas entstehenden krystallinischen Niederschlage beim Eintragen der concentrirten Lösung in eine Auflösung von Weinsäure. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Wasser und dem weiteren Verhalten der wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser, Bittersalz-, Silber- und Barytsalzlösung.

Mit 5 Th. Wasser gelinde erwärmt, muss es eine vollkommen klare und geruchlose Flüssigkeit geben, welche Bittersalzlösung ungetrübt lässt. Die mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser ge-

mischte Lösung darf keine Trübung erleiden. Die wässerige Lösung, mit Salpetersäure übersättigt, muss beim Zusatz von aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt klar bleiben.

4. Schwefelsaures Kali.

$KO SO^3 = 87{,}2$.

(*Kali sulfuricum, Sulfas kalicus, Arcanum duplicatum, Tartarus vitriolatus.*)

§ 262. Das schwefelsaure Kali wird in chemischen Fabriken bei mehreren Arbeiten als Nebenproduct gewonnen, so besonders bei Bereitung von Salpetersäure aus Kalisalpeter mittelst Schwefelsäure, wird dann im Grossen durch Auflösen und Krystallisiren gereinigt und kommt sehr rein und zu weit billigerem Preise in den Handel, als es durch Darstellung oder Reinigung in pharmaceutischen Laboratorien beschafft werden könnte. Schwefelsaures Kali.

Das reine schwefelsaure Kali bildet krystallwasserleere, weisse, 4—6seitige, prismatische, sechsflächig zugespitzte Krystalle, dem zweigliedrigen Systeme angehörend, nicht selten Zwillinge solcher Krystalle oder auch zusammenhängende Krystallkrusten, welche ein blendendweisses Pulver liefern. Es enthält in 100 Th. 54,07 Kali und 45,93 Schwefelsäure, ist geruchlos, schmeckt salzig bitter, ist luftbeständig, löst sich in 12 Th. kaltem, 4 Th. siedendem Wasser, nicht in Weingeist auf. Eine bei + 15° R. gesättigte wässerige Lösung enthält 9,71 % Salz und besitzt ein spec. Gew. = 1,0789. Die Auflösung ist farblos, vollkommen neutral und wird durch Blei-, Kalk- und Barytsalze und durch freie Weinsäure gefällt.

Man erkennt das schwefelsaure Kali in Krystallen an der äusseren Form und, wie in Pulver, an den Niederschlägen, welche Auflösungen von Barytsalzen und Weinsäure in dessen wässeriger Lösung veranlassen. Die Reinheit desselben ergiebt sich aus der rein weissen Farbe, der vollständigen Löslichkeit in 12 Th. heissen Wassers, ohne dass sich beim Erkalten etwas ausscheidet, und durch die Indifferenz dieser Auflösung gegen Reagenspapiere, Kalium-Eisencyanur, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnte Silberlösung.

5. Salpetersaures Kali.

$KO NO^5 = 101{,}2$.

(*Kali nitricum, Nitras kalicus, Nitrum s. Nitrum prismaticum.*)

§ 263. Das salpetersaure Kali kommt natürlich vor, besonders in Indien, wird aber auch in den sogenannten Salpeterplantagen künstlich erzeugt (vgl. § 198) und kommt als roher, raffinirter und reiner Salpeter in den Handel. Die Raffinirung und Darstellung vollkommen reinen Salpeters wird überhaupt be- Salpetersaures Kali.

hufs der Anwendung zur Schiesspulverbereitung in Fabriken in grossem Maassstabe ausgeführt, und es ist viel zweckmässiger, für pharmaceutische Bedürfnisse den reinen Salpeter aus dem Handel zu beziehen, als die Reinigung selbst vorzunehmen.

Salpetersaures Kali. Das salpetersaure Kali bildet wasserleere, trockene, farblose, grössere oder kleinere prismatische Krystalle. Die grösseren stellen der Länge nach gestreifte, sechsseitige Säulen dar mit vier schmalen und zwei breiten Flächen mit auf den breiten Seitenflächen aufsitzenden Zuschärfungsflächen. Es giebt ein blendendweisses Pulver. Es enthält in 100 Th. 46,55 Th. Kali und 53,45 Th. Salpetersäure, besitzt einen kühlenden, scharf bitterlichen Geschmack, ist geruchlos, in 4 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und in seinem halben Gewichte siedend heissen Wassers, nicht in Weingeist löslich. Eine bei $14\,^1/_2{}^0$ R. gesättigte Lösung enthält 22,72 % Salz und besitzt ein spec. Gewicht = 1,1601. Die Lösung ist farblos, neutral, wird durch kein Reagens getrübt, ausser solchen, welche die Entstehung von wenig löslichen Kaliumverbindungen veranlassen, so Weinsäure und Platinchlorid, färbt, in kleinster Menge zu einer mit concentrirter Schwefelsäure versetzten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugesetzt, diese braun. Mit brennbaren Substanzen, z. B. Kohle und Schwefel, giebt der Salpeter Mischungen, welche bei Berührung mit einem glühenden Körper verpuffen; eine Mischung der Art ist das Schiesspulver.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das salpetersaure Kali als solches am äusseren Ansehen und, wie als Pulver, an dem Funkensprühen beim Aufstreuen auf glühende Kohlen, dem dabei zurückbleibenden stark alkalisch reagirenden Rückstand (kohlensaures Kali), und der dadurch bewirkten violetten Färbung der Löthrohrflamme.

Die Reinheit geht hervor aus der vollkommenen Weisse und dem Ausbleiben jeder Reaction beim Vermischen der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser, kohlensaurem Natron, salpetersaurer Silber- und Barytlösung, obwohl allerdings eine geringe Trübung durch Baryt- und Silbersalz, auf einen Hinterhalt von Schwefelsäure und Salzsäure deutend, das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht verwerflich macht.

6. Chlorsaures Kali.

$KOClO^5 = 122{,}7.$

(*Kali chloricum*, *Chloras kalicus*, ehemals *Kali oxymuriaticum*.)

Chlorsaures Kali. § 264. Das chlorsaure Kali, dessen Entstehungsweise sich S. 121 angegeben findet, wird im Grossen bereitet und kommt ziemlich rein in den Handel. In pharmaceutischen Laboratorien beschränkt man sich darauf, das käufliche Salz durch Auflösen in der vierfachen Menge siedenden destillirten Wassers, Filtriren der heissen Lösung und Erkaltenlassen zu reinigen, d. h.

von dem demselben noch anhängendem Chlorkalium und anderen von den bei der fabrikmässigen Bereitung benutzten Rohmaterialien herrührenden fremden Substanzen zu befreien. Während des Erkaltens krystallisiren $^3/_4$ des aufgelösten Salzes heraus, $^1/_4$ bleibt nebst den fremden Salzen in der Mutterlauge. — Mit geringerem Verlust lässt sich die Entfernung der fremden Salze bewerkstelligen, indem man das käufliche Salz nach vorgängiger Verwandlung in Pulver in einem Verdrängungstrichter mit destillirtem Wasser behandelt. Zuerst wird auf 1 Pfund des Pulvers 1 Pfund Wasser, nach Abfluss desselben abermals $^1/_2$ Pfund und endlich nochmals $^1/_2$ Pfund aufgegossen. Das zuletzt Abfliessende wird mit Silberlösung geprüft. Sollte, was nicht wahrscheinlich ist, noch eine Opalisirung eintreten, so müsste zum vierten Male $^1/_2$ Pfund Wasser aufgegossen werden. Sobald alle Flüssigkeit vollständig abgeflossen ist, wird das Salzpulver über unglasirte Thonplatten oder vielfaches weisses Fliesspapier ausgebreitet, trocken werden gelassen, von Neuem zerrieben und in solchem Zustande aufbewahrt. Der Verlust beträgt auf diese Weise kaum $^1/_8$.

Reinigung des chlorsauren Kali's.

Das chlorsaure Kali ist wasserleer, enthält in 100 Th. 38,5 Th. Kali und 61,5 Chlorsäure. Es bildet luftbeständige, farblose, glänzende, durchsichtige, schuppige, blätterige oder tafelförmige Krystalle, dem 2- und 1gliedrigen System angehörend. Es schmeckt kühlend, widrig, ist in 16 Th. Wasser von 15°, in weniger als seinem doppelten Gewichte siedenden Wassers löslich. Die Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, wird durch kein Reagens getrübt, ausser solchen, welche die Bildung von wenig löslichen Kaliumverbindungen veranlassen (Chlorplatin, Weinsäure); mit Salzsäure versetzt und erwärmt, färbt sie sich gelb und entwickelt Chlorgas; wird durch wässerige schwefelige Säure nicht verändert (Unterschied vom brom- und iodsauren Kali). Bis zu 334° C. erhitzt, kommt das chlorsaure Kali zum Schmelzen, bei 352° tritt eine Zersetzung ein und es zerfällt allmälig in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, Chlorkalium und überchlorsaures Kali, welche aus der feurig-flüssigen Masse sich absondern und dieselbe allmälig ganz verdicken; bei weiter gesteigerter Erhitzung wird endlich auch das überchlorsaure Kali zersetzt, und es bleibt zuletzt nur Chlorkalium zurück. Eine ähnliche Zerlegung bewirkt conc. Schwefelsäure, wenn man chlorsaures Kali allmälig in dieselbe einträgt; die Chlorsäure zerfällt in Ueberchlorsäure und chlorige Säure, welche entweicht, während die Ueberchlorsäure und die Schwefelsäure mit Kali verbunden zurückbleiben. Der Versuch muss übrigens mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, denn die chlorige Säure zerfällt dabei sehr leicht in Chlor und Sauerstoffgas, wobei eine so heftige Explosion stattfindet, dass das Gefäss zertrümmert und dessen Inhalt umhergeschleudert wird, was natürlicher Weise mit der grössten Gefahr für die Umgebung verbun-

Dessen Eigenschaften.

den ist. — Mit brennbaren Körpern (Kohle, Schwefel, Zucker) explodirt das chlorsaure Kali heftig, oft schon durch blosses Reiben und Schlagen, daher ebenfalls das Mischen mit solchen Substanzen die grösste Vorsicht erfordert und dabei jeder Druck vermieden werden muss. Zur Bereitung von Mischungen aus chlorsaurem Kali und Schwefel darf auch niemals rohe Schwefelblüthe angewandt werden, weil durch die dieser anhängende Schwefelsäure sehr leicht eine Selbstentzündung solcher Mischungen veranlasst werden kann. Am sichersten benutzt man fein gestossenen Stangenschwefel.

Erkennung und Prüfung des chlorsauren Kalis.

Man erkennt das chlorsaure Kali leicht am äusseren Ansehen und, wie auch im pulverisirten Zustande, an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Chlorwasserstoffsäure. — Die Mischung färbt sich allmälig, schneller beim Erwärmen, grünlichgelb und entwickelt den durchdringenden Geruch nach Chlor. Die Reinheit ergiebt sich:

durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

durch das Ausbleiben aller Reaction beim Vermischen der wässerigen Lösung mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd, endlich durch die Indifferenz des nach starkem Glühen in einem Platinlöffel verbleibenden Rückstandes gegen rothes Lackmuspapier nach vorgängigem Auflösen in etwas Wasser — eine alkalische Reaction giebt beigemischten Salpeter zu erkennen.

7. Saures kleesaures Kali.

$KOHO\,2C^2O^3 + 2HO = 146{,}2.$

(*Kali bioxalicum, Bioxalas kalicus, Oxalium s. Sal Acetosellae.*)

Sauerklee-salz.

§ 265. Das sogenannte **Sauerkleesalz** ist zweifach-kleesaures Kali, welches fertig gebildet im Safte des Sauerklees (*Oxalis Acetosella*), dessen sauren Geschmack es bedingt, natürlich sich vorfindet, auch wurde es früher im Grossen daraus gewonnen. Gegenwärtig wird jedoch sehr viel Kleesäure als Nebenproduct bei Fabrikation der englischen Schwefelsäure gewonnen und kommt zu sehr niedrigen Preisen in den Handel, so dass es vortheilhafter ist, das Sauerkleesalz künstlich daraus zu erzeugen. Zu diesem Behufe löst man kohlensaures Kali in der doppelten Menge heissen Wassers auf, setzt dazu von einer abgewogenen Menge krystallisirter Kleesäure so lange zu, als noch Aufbrausen stattfindet oder bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, wägt hierauf, wie viel Kleesäure man verbraucht hat, und filtrirt die Lösung. Anderseits löst man eine gleiche Menge Kleesäure, als man verbraucht hat, in der dreifachen Menge siedenden Wassers, filtrirt ebenfalls, giesst nun beide Flüssigkeiten noch heiss zusammen und stellt die Mischung durch 24 Stunden an einen kalten Ort bei Seite. Man sammelt nach Verlauf dieser Zeit das abge-

schiedene Salz, wovon man durch Concentration der Mutterlauge und Erkaltenlassen noch eine kleine Menge gewinnt, und lässt es auf Fliesspapier ausgebreitet trocken werden. Die Ausbeute wird etwas mehr als die angewandte Kleesäure betragen, nämlich Sauerkleesalz.

$$\underbrace{KOCO^2}_{\text{Kohlens. Kali}} + \underbrace{2(HOC^2O^3, 2HO}_{\text{Kleesäure}} = 63) = \underbrace{KOHO\,2C^2O^3, 2HO}_{\text{zweifach-klees. Kali}} = 146.$$

Der Minderbetrag wird durch die fremden Einmengungen der rohen Kleesäure, welche nebst etwas Sauerkleesalz in der Mutterlauge zurückbleiben, bedingt. Nimmt man anstatt gleichviel, dreimal so viel Kleesäure, als man zur Neutralisation des Kali's verbraucht, so gewinnt man vierfach-kleesaures Kali ($KO\,3HO\,4C^2O^3 + 4HO = 254,2$), welches noch besser als das erste geeignet ist, den Zwecken der Anwendung zu entsprechen.

Das zweifach-kleesaure Kali bildet luftbeständige, weisse, kurze, undurchsichtige, vierseitige Prismen, welche sich in kaltem Wasser wenig, in 14 Th. kochendem lösen. Das vierfachsaure Salz bildet durchsichtige, schiefe Oktaëder, ist in Wasser noch weniger löslich. Die Auflösung beider Salze ist farb- und geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, giebt mit Kalk-, Strontion-, Baryt, Blei-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge, mit Kupfer-Ammoniak einen blassblauen Niederschlag, und schlägt das Gold aus seinen Auflösungen in der Wärme metallisch nieder. — Das Sauerkleesalz wirkt, innerlich genommen, wie die Kleesäure selbst giftig; es wird nicht als Arzneimittel angewandt, häufig aber in der Haushaltung zum Hinwegnehmen von Rost- und Dintenflecken, ebenso in der Färberei als Beizmittel. — Das zweifach-kleesaure Kali hat grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden, von denen besonders die chromoxydhaltigen durch ihren Dichroismus ausgezeichnet sind. Dessen Eigenschaften,

Man erkennt das Sauerkleesalz als solches daran, dass es beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne Verkohlung in kohlensaures Kali verwandelt wird, und anderseits an der weissen Trübung, welche dessen Lösung in Gypswasser verursacht, und welche durch einen Zusatz von verdünnter Essigsäure nicht verschwindet. — Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass es beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe einen fast rein weissen Rückstand hinterlässt, welcher feuchtes Curcumapapier stark bräunt, auch nach der Lösung in Wasser und Uebersättigung mit reiner Salpetersäure in einer Barytsalzlösung keine Trübung hervorruft. — Ein kohliger Rückstand würde beigemengten Weinstein verrathen, eine weisse Trübung der sauren salpetersauren Lösung durch Baryt saures schwefelsaures Kali zu erkennen geben. Erkennung und Prüfung.

8. Saures weinsaures Kali.

$KOHO, C^8H^4O^{10} = 188{,}2.$

(*Kali tartaricum acidum s. bitartaricum, Tartras hydrico-kalicus, Tartarus depuratus.*)

Roher Weinstein. § 266. Im Safte der Trauben, besonders der minder reifen, ist ein saures Pflanzensalz enthalten, bestehend aus Kali und Weinsäure, welches daher auch seinen Namen erhalten hat. Dieses Salz krystallisirt während des Lagerns des Weins heraus und bildet auf den Wandungen der Fässer mehr oder weniger dicke steinartige Krusten, den sogenannten rohen Weinstein (*Tartarus crudus*), welcher durch eingemengte Hefetheile und Farbstoff, je nach der Farbe des Weines, grauweiss (*Tartarus crudus albus*) oder bräunlichroth (*T. c. ruber*) gefärbt ist, ausserdem aber auch noch nicht unerhebliche Mengen weinsauren Kalks eingemengt enthält. Die Ablagerung des Weinsteins aus dem Weine ist theils Folge der Concentration, welche der Wein während der Lagerung durch Verdunstung erleidet, und der Vermehrung des Weingeistgehaltes, welcher die Auflöslichkeit des Weinsteins vermindert, theils rührt dieselbe daher, dass sich während der Gährung des Traubensaftes das darin enthaltene saure weinsaure Kali höchst wahrscheinlich zum Theil in weinsaures Aethyloxyd-Kali ($KOAeO, C^8H^4O^{10}$) verwandelt, welches sehr leicht löslich, in verdünnter Lösung aber allmälig unter Aufnahme von Wasser in saures weinsaures Kali und Weingeist sich umsetzt.

Dessen Reinigung. Aus dem rohen Weinstein wird in eigenen Fabriken durch Auflösen desselben in siedendem Wasser, Reinigen der heissen Lösung durch Behandlung mit Eiweis und Kohle, Coliren und Verdunsten der gereinigte Weinstein (*Tartarus depuratus*) dargestellt, welcher unter dem Namen *Crystalli Tartari* in Form von kleinen weissen, halbdurchsichtigen, vierseitigen, prismatischen, schief abgestumpften, harten, theils einzelnen, theils aneinanderhängenden Krystallen in den Handel kommt. Dieser Weinstein ist aber nicht selten kupferhaltig, enthält auch gewöhnlich noch so bedeutende Mengen weinsauren Kalks, dass er kaum unmittelbar zur arzneilichen Anwendung genommen werden kann, sondern in den pharmaceutischen Laboratorien einer nochmaligen Reinigung bedarf. Zu diesem Behufe werden 10 Pfund feingepulverte Weinsteinkrystalle mit einem Gemisch aus 10 Pfund Wasser und 1 Pfund roher Salzsäure übergossen, das Ganze unter öfterem Umrühren im Dampfbade digerirt, darauf nach dem Erkalten in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose durch etwas Baumwolle verschlossen ist, geschüttet, abtropfen gelassen, durch wiederholtes Aufgiessen von destillirtem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Silberlösung ungetrübt lässt, und endlich in einem Spahnsiebe auf einem Tuche von gebleichter Leinwand, worunter vielfaches Fliesspapier sich befindet, ausge-

Ermittelung des Kalkgehalts des Weinsteins.

breitet, in gelinder Wärme getrocknet*). — Um den Kalkgehalt eines gereinigten Weinsteins auf dem kürzesten Wege quantitativ zu ermitteln, reibt man 100 Gr. desselben zum feinsten Pulver, vermischt dieses genau mit gleichviel reinem salpetersauren Kali und trägt die Mischung in einen nahe bis zum Glühen erhitzten kleinen eisernen Tiegel ein. Nach dem Erkalten schüttet man den weissen Rückstand in ein Becherglas und übergiesst ihn mit Wasser — der Kalk bleibt als weisses Pulver (kohlensaurer Kalk) ungelöst zurück, und kann gesammelt und dem Gewichte nach bestimmt werden. Sein Gewicht entspricht sehr nahe dem doppelten an weinsaurem Kalk.

Eigenschaften des reinen Weinsteins.

Der reine Weinstein liefert durch Stossen und Sieben ein blendend weisses Pulver; als Nebenproduct bei der Bereitung von chlorsaurem Baryt, oder aus den Mutterlaugen vom neutralen weinsauren Kali und Seignettesalz durch Fällung mittelst Salzsäure oder Weinsäurelösung gewonnen, stellt er ein feines krystallinisches Pulver dar. Er ist geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmacke, löst sich in 15—18 Th. siedendem, in 184 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Er enthält in 100 Theilen 25,08 Kali, 70,16 Weinsäure und 4,76 Wasser. Dieses Wasser vertritt die Stelle einer Base, und kann nur durch Zuführung einer äquivalenten Menge von einer andern Base abgeschieden werden, wodurch neutrale Doppelsalze entstehen (vgl. S. 262), in denen der Sauerstoff beider Basen sich zum Sauerstoff der gesammten Säure verhält wie 1 : 5. Mit den amphoteren Oxyden, worin auf 2 Aeq. Radical 3 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, erzeugt der Weinstein eine andere Reihe von Doppelsalzen, in denen das Verhältniss des Sauerstoffs in den Basen und der Säure = 2 : 5 ist, wie z. B. im Brechweinstein. Der trockenen Destillation bei nicht allzuhoher Temperatur unterworfen, liefert der Weinstein neben mehreren gasigen Producten auch ein saures flüssiges Destillat (*Liquor pyrotartaricus s. Spiritus Tartari*), welches ausser den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation stickstofffreier organischer Körper auch eine eigenthümliche krystallisirbare Brenzsäure (Brenzweinsäure) in Auflösung enthält, welche beim Verdunsten der Flüssigkeit im Wasserbade sich krystallinisch ausscheidet. In den den Destillationsproducten des rohen Weinsteins soll nichts von dieser Säure enthalten sein, dagegen kommt Ammoniak darin vor, in Folge eines Gehaltes des rohen Weinsteins an stickstoffhaltiger Materie. — Der

Spiritus Tartari.

*) Die Herren Nüscheler & Comp. in Zürich bringen gegenwärtig gereinigten Weinstein in Gestalt eines feinen krystallinischen Pulvers in den Handel, welcher in Betreff der Reinheit nichts zu wünschen übrig lässt. Hat man daher Gelegenheit, dieses Fabrikat sich zu verschaffen, so kann man obige Reinigungsmethode, welche wegen des langsamen Abfliessens des Aussüsswassers etwas langwierig ist, entbehren. Krystallinisches Weinsteinpulver anderen Ursprungs habe ich jedoch nicht selten sehr reich an Farbstoff und in Folge dessen zur Bereitung neutraler weinsteinsaurer Salze nicht unmittelbar anwendbar gefunden. Ich war genöthigt, dasselbe zuvor in einem Verdrängungstrichter mit Chlorwasser zu behandeln und dann mit reinem Wasser auszusüssen, wodurch allerdings jener Uebelstand vollkommen beseitigt wurde.

Rückstand in dem Destillationsgefässe (ehemals schwarzer Fluss genannt, wegen seiner Anwendung als die Schmelzung befördern-des und gleichzeitig reducirendes Mittel) besteht im Wesentlichen aus Kohle und kohlensaurem Kali, welches daraus durch Wasser ausgezogen werden kann und so gewonnen das *Sal Tartari* der älteren Chemiker ist.

Erkennung und Prüfung des Weinsteins.

Man erkennt das saure weinsaure Kali als solches am äussern Ansehen, der geringen Löslichkeit in Wasser, der sauren Reaction und dem sich beim Erhitzen auf Platinblech daraus entwickelnden eigenthümlichen Geruche nach verbrennender Weinsäure, wobei es verkohlt und einen alkalisch reagirenden Rückstand zurücklässt, welcher die Löthrohrflamme violett färbt. — Die Reinheit ergiebt sich aus der rein weissen Farbe und dem Verhalten gegen eine Auflösung von reinem kohlensauren Kali oder Natron (*a*), gegen Baryt- und Silberlösung (*b*).

a) Man übergiesst in einem kleinen Kolben mit flachem Boden, einem sogenannten Kochfläschchen, 1 Loth von dem Pulver mit einer Auflösung von $^1/_2$ Loth trockenem reinen kohlensauren Kali oder 1 Loth reinem kohlensauren Natron in der 6fachen Menge Wasser und erhitzt das Ganze bis zum Kochen. Ist der Weinstein rein, so erhält man eine klare (Abwesenheit von Kalk) farblose (Abwesenheit von Farbstoff) Lösung, welche durch Schwefelwasserstoff nicht im Mindesten verändert wird (Abwesenheit von Metallen).

b) Man kocht eine zweite, aber kleinere Probe, etwa 25 Gr., von dem Pulver mit der 20fachen Menge Wasser, lässt erkalten, filtrirt und prüft das Filtrat portionenweise mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten.

9. Neutrales weinsaures Kali.

$2KO, C^8H^4O^{10} = 113{,}2.$

(*Kali tartaricum, Tartras kalicus, Tartarus tartarisatus.*)

Neutrales weinsaures Kali.

§ 267. Man übergiesst in einer Porcellanschaale 12 Th. durch Salzsäure gereinigten Weinstein mit der 3—4fachen Menge destillirten Wassers, setzt die Schaale in das Dampfbad, lässt warm werden und trägt dann unter stetem Umrühren mit einem Porcellanspatel 4$^1/_2$ Th. trockenes zweimal gereinigtes kohlensaures Kali oder soviel von einer concentrirten Lösung desselben, als dieser Menge trockenen Salzes entspricht, langsam ein. Unter Aufbrausen entweicht die Kohlensäure, und das saure weinsaure Kali löst sich zu neutralem Salze auf. Nachdem alles kohlensaure Alkali eingetragen worden und der Weinstein gelöst ist, nimmt man die Schaale aus dem Dampfbade heraus, stellt das Ganze dann durch 24 Stunden bei Seite und filtrirt dann durch weisses Fliesspapier. Das vollkommen klare Filtrat wird im

Sandbade in einer Porcellanschaale verdampfen und die Schaale mit der sehr concentrirten Lauge die Nacht über im warmen Sande langsam erkalten gelassen. Man findet nach 24 Stunden einen grossen Theil des Salzes in schönen klaren Krystallen angeschossen. Mit der Mutterlauge wird von Neuem in gleicher Weise verfahren, so oft als noch gute Krystalle sich bilden. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, endlich in einem Spahnsieb, auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand, worunter Fliesspapierspähne gelegt sind, ausgebreitet und in mässiger Wärme getrocknet. Die Mutterlauge, welche wegen übermässigem Gehalt an weinsaurem Kalk keine guten Krystalle mehr giebt, wird mit Wasser verdünnt, durch einen Zusatz von kohlensaurem Kali stark alkalisch gemacht, falls solche starke Alkalität nicht bereits vorhanden ist, darauf in einem silbernen oder gut verzinnten kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, dann in ein passendes irdenes Gefäss ausgegossen und der abgeschiedene kohlensaure Kalk ruhig absetzen gelassen. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, durch aufgelöste Weinsäure fast neutralisirt, darauf in einer Porcellanschaale im Sandbade von Neuem durch Abdampfen concentrirt und krystallisiren gelassen. Man erhält abermals eine Portion schöner Krystalle. Um endlich auch die letzte, nun schon ziemlich gefärbte Mutterlauge zu verwerthen, wird dieselbe bis zu dem spec. Gewichte von 1,2 verdünnt, gewogen und zu 5 Theilen derselben 3 Theile von einer filtrirten Lösung von 1 Th. roher Weinsäure in der doppelten Menge Wassers zugemischt. Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Krystallmehl in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abfliessen gelassen, mit destillirtem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet und als reiner Weinstein verwandt.

Bereitung des neutralen weinsauren Kalis.

Das neutrale weinsaure Kali bildet farblose, klare, gerade, rhombische Säulen (2gliedrig), welche in 100 Th. 41,31 Th. Kali und 58,69 Th. Weinsäure, nach Rammelsberg 40,07 Kali, 56,10 Weinsäure und 3,83 Wasser = $2KO, C^8H^4O^{10}, HO$ = 122,2 enthalten, giebt ein rein weisses Pulver, welches in feuchter Luft zusammenbäckt, schmeckt scharf salzig, ist in Wasser sehr, in Weingeist wenig löslich; eine wässerige Lösung von 1,2 spec. Gew. enthält $\frac{1}{3}$ Salz gelöst, wird durch freie Säuren gefällt, giebt mit Kalk-, Baryt- und Bleisalzen weisse Niederschläge, welche in verdünnter Salpetersäure löslich sind.

Dessen Eigenschaften.

Man erkennt das weinsaure Kali als solches an dem Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech unter Ausstossung des eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsäure, Hinterlassung eines alkalischen Rückstandes, welcher die Löthrohrflamme violett färbt (Unterschied vom Seignettesalz, dessen Verbrennungsrückstand die Löthrohrflamme gelb färbt), der Leichtlöslichkeit in Wasser und dem krystallinischen Niederschlag, welchen irgend

Erkennung und Prüfung.

eine verdünnte Säure in der Lösung veranlasst. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in der anderthalbfachen Menge heissen Wassers zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts Krystallinisches absetzt (gegenfalls enthält das Präparat fremde, weniger lösliche Salze, z. B. Seignettesalz), und dass diese Lösung beim Vermischen mit der vierfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers weder Färbung noch Fällung erleidet — eine grünlichschwarze Färbung deutet auf Eisen, eine bräunlichschwarze auf Kupfer oder Zinn.

10. Weinsaures Kali mit weinsaurem Ammoniumoxyd oder Ammoniakweinstein.

$KO\,AmO, C^8H^4O^{10} = 205{,}2.$

(*Tartarus ammoniatus, Tartarus solubilis ammoniatus, Tartras ammonico-kalicus.*)

Ammoniak-Weingeist.

§ 268. Man übergiesst in einem Digerirkolben eine beliebige Menge fein gepulverten kalkfreien Weinsteines mit gleichviel stärksten Salmiakgeistes oder mit gleichviel von einer Auflösung von 1 Th. officinellen kohlensauren Ammoniaks in 2 Th. officinellem Salmiakgeist, digerirt die Mischung unter öfterem Umschütteln im Wasserbade, dessen Temperatur allmälig bis zum Kochen gesteigert wird, filtrirt nach geschehener Auflösung noch heiss und setzt das Filtrat in einer Porcellanschaale an einen kühlen Ort zur Krystallisation hin. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird rasch bis auf die Hälfte vnrdunstet, zuletzt etwas kohlensaures Ammoniak in Stücken zugefügt und abermals zur Krystallisation hingestellt. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, dann auf Leinwand ausgebreitet, bei gelinder Wärme getrocknet und endlich in einem wohl zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — Die Operation wird am zweckmässigsten zur Winterszeit ausgeführt.

Dessen Eigenschaften.

Der Ammoniakweinstein bildet farblose, wasserhelle, 4- und 6seitige zugespitzte säulenförmige Krystalle (2- und 1gliedrig), welche an der Luft durch Verlust von Ammoniak trübe werden, daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen, ebenso das daraus bereitete blendendweisse Pulver. Es besteht in 100 Th. aus 23,0 Th. Kali, 12,4 Th. Ammoniumoxyd und 64,6 Weinsäure, ist in etwas mehr als seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich und wird, wie alle neutralen kalihaltigen Weinsäuresalze überhaupt, durch freie Säuren und saure Salze, welche Weinstein regeneriren, und durch die meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis, endlich durch ätzende und kohlensaure fixe Alkalien, welche Ammoniak austreiben, zersetzt. Die Auflösung lässt beim Erwärmen Ammoniak entweichen, und es scheidet sich Weinstein ab.

Erkennung und

Man erkennt den Ammoniakweinstein als solchen am Geruche nach Ammoniak, welcher sich beim Erhitzen der concentrirten

Lösung daraus entwickelt, und an dem gleichzeitig sich absondernden krystallinischen Niederschlage. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Auflöslichkeit in 2—3 Th. Wasser zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, und aus dem Nichtgetrübt- oder Gefärbtwerden dieser Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser. Prüfung.

11. Weinsaures Kali mit weinsaurem Natron oder Natronweinstein.

KONaOT, 8HO = 282,4.

(*Natro-Kali tartaricum Ph. Bor., Tartras natrico-kalicus, Tartarus natronatus, Sal Seignetti.*)

§ 269. Man übergiesst in einer im Dampfbade befindlichen Porcellanschaale 12 Th. reinen Weinstein mit der 3—4fachen Menge Wasser, lässt warm werden und fügt dann allmälig unter Umrühren mit einem Porcellanspatel 9 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu. Unter starkem Aufbrausen, von der entweichenden Kohlensäure herrührend, wird der Weinstein gelöst. Sollte nach geschehener Lösung die Lauge nicht deutlich alkalisch reagiren, so muss noch etwas kohlensaures Natron zugefügt werden. Die Flüssigkeit wird hierauf in einem verzinnten kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, um allen noch vorhandenen weinsauren Kalk zu zersetzen, darauf siedendheiss filtrirt, das heisse Filtrat in passende Porcellanschaalen ausgegossen und diese dann an einen kühlen Ort durch 24 Stunden hingestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Lauge von den abgeschiedenen Krystallen abgegossen, durch Verdunsten in einer Porcellanschaale im Sand- oder Wasserbade concentrirt, darauf abermals zum Krystallisiren hingestellt und dieses so oft wiederholt, als noch Krystalle entstehen. Wenn die Krystalle der letzten Anschüsse nicht ganz farblos und wasserklar erscheinen, so müssen sie in reinem Wasser gelöst und durch Umkrystallisation gereinigt werden. Die gesammten Krystalle werden dann in einem Verdrängungstrichter mit etwas kaltem destillirten Wasser abgespült, gut abtropfen gelassen und in einem Spahnsieb, über gebleichte Leinwand mit darunter befindlichem weissen Fliesspapier ausgebreitet, an einem mässig warmen Orte getrocknet. Natronweinstein.

Der Natronweinstein bildet grosse, wasserhelle, farb- und geruchlose, 4- und 6seitige, zuweilen der Länge nach halbirte, säulenförmige einzelne oder mit einander verwachsene Krystalle (zweigliedrig) oder Bruchstücke von solchen, giebt ein blendendweisses Pulver, enthält in 100 Th. 15,66 Th. Kali, 10,38 Th. Natron, 44,10 Th. Weinsäure und 29,86 Th. Wasser, löst sich in 2—2½ Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Die Auflösung ist neutral, schmeckt gelind salzig, kühlend, wird durch freie Säuren, saure Salze, saure Säfte, Kalk-, Baryt- und Bleisalze präcipitirt. Dessen Eigenschaften.

Erkennung und Prüfung des Natron-Weinsteins.

Man erkennt das Seignettesalz, wenn es krystallisirt vorliegt, leicht an der Krystallform, und als Pulver an dem Verhalten beim Erhitzen auf Platindraht vor dem Löthrohre und dem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Essigsäure. Vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es und verkohlt unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure, und hinterlässt einen alkalischen Rückstand, welcher der Flamme eine gelbe Farbe ertheilt (Unterschied vom reinen weinsauren Kali); in Wasser ist es leicht löslich zu einer Flüssigkeit, worin verdünnte Essigsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst (Unterschied vom reinen weinsauren Natron). — Die Reinheit ergiebt sich aus dem der oben gegebenen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen und der vollständigen Löslichkeit des Salzpulvers in 2—3 Th. kalten destillirten Wassers zu einer wasserklaren neutralen Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit der vierfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers weder gefärbt noch irgendwie getrübt wird, und worin auch nach vorgängiger Verdünnung mit vielem Wasser und Zusatz von etwas freier Salpetersäure Auflösungen von Baryt und Silbersalz keine Trübung hervorrufen.

12. Weinsaures Kali mit weinsaurem Natron und weinsaurer Borsäure, Boraxweinstein.

(*Tartarus boraxatus Ph. Bor., Cremor Tartari solubilis s. Tartarus solubilis boraxatus.*)

Borax-Weinstein.

§ 270. Man löst in einem gut verzinnten kupfernen Kessel über freiem Feuer oder in einer Porcellanschaale im Dampfbade 1 Th. gepulverten reinen Borax in 5 Th. Wasser, fügt dazu 3 Th. feingepulverten kalkfreien Weinstein, erwärmt unter beständigem Umrühren fort bis zur vollständigen oder fast vollständigen Auflösung des Weinsteins; man giesst dann in einen Porcellantopf ab, stellt durch 24 Stunden zum Absetzen bei Seite und filtrirt. Das Filtrat wird unter fortdauerndem Umrühren in einer Porcellanschaale im Sandbade verdunstet, bis das Salz, ohne an den Händen zu haften, herausgenommen werden kann. Darauf wird es mit reinen Händen in dünne Kuchen ausgebreitet, in solcher Form in Sieben auf Papier gelegt und im Trockenschrank vollends ausgetrocknet. Sobald die Austrocknung soweit gediehen ist, dass die Kuchen das glasige Ansehen verloren und beim Berühren zu einer bröcklichen Masse zerfallen, wird es in einem blanken metallenen Mörser schnell zu Pulver gestossen und dieses endlich in das wohlausgetrocknete, dazu bestimmte Gefäss gethan und verwahrt.

Das Präparat bildet ein weisses geruchloses Pulver, welches leicht Feuchtigkeit anzieht und dann zusammenbäckt, daher zur Dispensation in Pulverform nicht geeignet ist; es ist in gleichviel

Wasser, nicht in Weingeist löslich; die Auflösung schmeckt und reagirt sauer und wird durch freie Säuren nicht gefällt. — Die Bestandtheile des Boraxweinsteins gehen aus dem Obigen hervor, sie sind so zusammengepaart, dass derselbe als ein zweifaches Doppelsalz betrachtet werden kann, bestehend aus 1 M.-G. weinsaurem Kali-Natron und 2 M.-G. weinsaurer Kali-Borsäure = $KONaO, C^8H^4O^{10} + 2(KOBO^3, C^8H^4O^{10})$. Der Boraxweinstein der französischen Pharmakopöe (*Tartras borico-potassicus*) unterscheidet sich von dem vorhergehenden darin, dass zu dessen Darstellung kein Borax, sondern Borsäure angewandt wird, derselbe auch an der Luft trocken bleibt und demnach in Pulverform dispensirt werden kann.

Französischer Borax-Weinstein.

Man erkennt den Boraxweinstein als solchen an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe — er verkohlt, hinterlässt einen alkalischen Rückstand, welcher mit etwas Salzsäure und darauf mit Weingeist angerührt, die Flamme des letzteren, wenn er angezündet worden, grün färbt. — Die Reinheit ergiebt sich aus der reinweissen Farbe und der vollständigen Löslichkeit in 2—3 Theilen Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser weder vor noch nach dem Zusatze von Ammoniak irgend eine Färbung erleidet.

Erkennung und Prüfung des Borax-Weinsteins.

13. Essigsaures Kali.

$KOC^4H^3O^3 = 98{,}2.$

(*Kali aceticum, Acetas kalicus, Terra foliata Tartari.*)

Essigsaures Kali.

§ 271. Eine beliebige Menge concentrirten Essigs wird in einer Porcellanschaale mit zweimal gereinigtem kohlensauren Kali, welches man allmälig unter Umrühren zufügt, versetzt, so lange noch Aufbrausen stattfindet. Tritt beim letzten Zusatze von kohlensaurem Kali kein Aufbrausen mehr ein, zeigt vielmehr die Mischung bei der Prüfung mit rothem Lackmuspapier eine alkalische Reaction, so mischt man vorsichtig etwas concentrirten Essig hinzu, bis mittelst blauen Lackmuspapiers eine schwach saure Reaction bemerklich wird. Auf 3 Th. concentrirten Essigs von 1,04 spec. Gew. wird man sehr nahe 1 Th. trockenes kohlensaures Kali bedürfen. — Will man die bei der eben beschriebenen Operation entweichende Kohlensäure auf irgend ein anderes Salz (kohlensaures Kali, kohlensaure Magnesia) übertragen, so benutzt man zu diesem Zwecke die S. 403 beschriebene Vorrichtung.

Die Flüssigkeit wird in der Porcellanschaale im Wasser- oder Sandbade eine Zeitlang erwärmt, dann erkalten gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird in die Schaale zurückgegeben, im Sandbade bis zur Bildung einer starken Salzhaut verdunsten gelassen, darauf unter fortdauerndem Umrühren mit einem Porcellanspatel

vollends eingetrocknet und noch warm in die bereitstehenden etwas erwärmten Gefässe gefüllt.

Essigsaures Kali. Das officinelle essigsaure Kali ist ein weisses, krystallinisch-schuppiges Salzpulver, im vollkommen trockenen Zustande in 100 Th. 48,07 Kali und 51,93 Essigsäure enthaltend, zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst, daher es nicht wohl in Pulver- oder Pillenform angewandt werden kann. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch, ist farblos, von sehr schwachem Geruche nach Essigsäure, schmeckt gelinde salzig und bietet alle Reactionen dar, welche den Kali- und den Essigsäuresalzen eigenthümlich sind. Eine wässerige Lösung von 1,175—1,180 spec. Gew. führt in der preuss. Pharm. den Namen *Liquor Kali acetici* und enthält $^1/_3$ Salz gelöst. Das *Kali aceticum solutum* der österreichischen Pharmakopöe enthält bei einem spec. Gew. = 1,200 sehr nahe die Hälfte an Salz. Zur Gewinnung dieser Präparate ist es übrigens nicht nothwendig, des trockenen Salzes sich zu bedienen, sondern es reicht hin, die ursprüngliche Flüssigkeit unmittelbar nur so weit zu verdunsten, bis eine erkaltete Probe das gesetzlich erforderte spec. Gew. zeigt oder etwas darüber, im letzteren Falle dann durch Zusatz von destillirtem Wasser zu reguliren.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das essigsaure Kali sowohl im trockenen als auch im flüssigen Zustande an seinem Verhalten gegen Eisenchloridlösung und aufgelöste Weinsäure. Das erstere Reagens zu einigen Tropfen der Auflösung des Salzes zugefügt, ruft sogleich eine dunkelrothe Färbung hervor, das zweite einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Die hinreichende Reinheit ergiebt sich aus der reinweissen Farbe, der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser zu einer Flüssigkeit, wovon einige Tropfen, zu wenig reinem Wasser zugefügt, diesem keine oder doch nur eine sehr schwach alkalische Reaction ertheilen, und welche auch beim Verdünnen mit der vierfachen Menge stärksten Weingeistes keine Trübung erfährt (gegenfalls sind fremde, in Weingeist wenig lösliche Salze in erheblicher Menge vorhanden). Ferner darf auch die wässerige Lösung beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung zeigen, welche auf irgendwelche metallische Verunreinigung hinweisen würde.

14. Kalium und Schwefel.

Schwefelkalium. § 272. Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehrfachen Verhältnissen (vgl. S. 392), verschiedene Kaliumschwefelverbindungen damit erzeugend, welche auf verschiedene Weise, sowohl unmittelbar als auch mittelbar, sich darstellen lassen. Das schon längst unter dem Namen Schwefelleber (*Hepar Sulfuris*, *Kalium*

sulfuratum Ph. Bor.) als Arzneimittel übliche Präparat, durch Zusammenschmelzen einer Mischung aus kohlensaurem Kali und Schwefel gewonnen, ist keine reine Verbindung, sondern ein Gemenge aus Mehrfach-Schwefelkalium mit veränderlichen Quantitäten von schwefelsaurem, schwefelig- und unterschwefeligsaurem Kali und kohlensaurem Kali, je nach den Verhältnissen der angewandten Materialien und je nach der Höhe und der Dauer der Erhitzung. Wenn das Verhältniss des Schwefels zu dem des vollkommen trockenen kohlensauren Kali's sich genau wie 58,22 zu 100 verhält und das Schmelzen bei beginnender Rothglühhitze bis zum ruhigen Fliessen der Masse unterhalten wird, so ist alle Kohlensäure entwichen, und das Präparat besteht nun aus Dreifach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, nämlich: Vorgang beim Zusammenschmelzen von Schwefel und kohlensaurem Kali.

$$\overbrace{4KOCO^2}^{276,8 \text{ kohlens. Kali.}} + \overbrace{10S}^{160 \text{ Schwefel.}} = KOSO^3 + 3KS^3 + 4CO^2.$$

Wird die Erhitzung nur so lange unterhalten, bis das Gemenge in eine gleichförmige breiige Masse verwandelt ist, so entsteht weit weniger schwefelsaures Kali, an dessen Stelle aber unterschwefeligsaures, und es bleibt kohlensaures Kali unzersetzt; letzteres ist auch der Fall, wenn die Menge des angewandten kohlensauren Kali's das obige Verhältniss übersteigt und die Temperatur der schmelzenden Masse nicht über die Rothglühhitze hinaus gesteigert wird; im entgegengesetzten Falle wird unter Zersetzung dieses überschüssigen kohlensauren Kali's eine niedrigere Schwefelungsstufe (KS^2) gebildet. — Erhitzt man in höherer Temperatur ein Gemeng von Schwefel und kohlensaurem Kali nahe zu gleichen Theilen, wie es von einigen Pharmakopöen vorgeschrieben wird, so verbrennt viel Schwefel, und das Product enthält Fünffach-Schwefelkalium; mit mehr Schwefel kann Kalium sich nicht verbinden. — Man unterscheidet in den Officinen zwei Arten von Kalischwefelleber, nämlich:

a) *Kalium sulfuratum pro usu interno.* Zur Darstellung wird reines kohlensaures Kali und reiner Schwefel angewandt und die Schmelzung, da der Bedarf nicht gross ist, in einem irdenen Gefässe, am besten in einem unglasirten Topfe, vorgenommen. Man lässt in letzterem Falle die Masse in dem Topfe erkalten, schlägt letzteren dann entzwei, löst die anhängenden Scherben ab und zerstösst die Masse in einem eisernen Mörser zu grobem Pulver, welches man in einem luftdicht zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. Es ist ein gröbliches Pulver von röthlichgelber Farbe, riecht nach Schwefelwasserstoff, schmeckt ebenso und gleichzeitig laugenhaft, wird an der Luft feucht, absorbirt dabei Sauerstoff, wird weiss und erleidet dabei eine Umwandlung in unterschwefeligsaures Kali. Es löst sich leicht in Wasser, aber nur zum Theil in Weingeist. Die Auflösung besitzt Farbe, Geruch und Geschmack des Pulvers. Säuren entwickeln daraus Schwefel- Reine Schwefelleber.

wasserstoffgas in reichlicher Menge, während gleichzeitig Schwefel niederfällt. Auflösungen von erdigen Salzen werden dadurch weiss, Auflösungen von Metallen aber verschiedenfarbig niedergeschlagen, je nach der Art des Metalles. Die in Arsen-, Antimon-, Zinn- und Goldlösung erzeugten Niederschläge sind in einem Ueberschusse der Schwefelkaliumlösung löslich.

Rohe Schwefelleber.

b) Kalium sulfuratum pro balneo. Dieses wird unter Anwendung von einmal gereinigtem kohlensauren Kali und gepulvertem Stangenschwefel bereitet und enthält natürlich alle Verunreinigungen dieser beiden Stoffe. Die Schmelzung wird in einem Grapen von Gusseisen ausgeführt, wodurch etwas Schwefeleisen erzeugt wird, welches dem Präparat einen Stich in das Grünliche ertheilt. Rohe Pottasche anzuwenden, wie es allerdings die preuss. und österreich. Pharmakopöe gestatten, ist nicht anzurathen, weil in solchem Falle wegen des zuweiligen bedeutenden Gehalts der rohen Pottasche an fremden, die Schmelzung erschwerenden Substanzen die Erhitzung verhältnissmässig sehr hoch gesteigert werden muss, was eine sehr schnelle Zerstörung der Schmelzgefässe zur Folge hat. Empfehlungswerth dagegen ist das zuerst von Wittstein vorgeschlagene Verfahren auf nassem Wege, welches darin besteht, dass man in einem eisernen Kessel oder einem gusseisernen Grapen von der Form einer Sandkapelle ein Gemenge aus 16 Th. vollkommen trockenem gepulverten rohen kohlensauren Kali, 8 Th. gepulvertem Schwefel und 8 Th. Wasser über freiem Feuer unter fortdauerndem Umrühren eintrocknet. Unter Aufschäumen entweicht die Kohlensäure, und das Ganze verwandelt sich in eine krümelige trockene Masse von gelbbrauner Farbe, welche im Wesentlichen ein Gemeng ist aus Dreifach-Schwefelkalium, unterschwefeligsaurem und wenig kohlensaurem Kali. Sehr zweckmässig kann man hierbei die bei der Bereitung von zweimal gereinigtem kohlensauren Kali durch Krystallisation verbleibende Mutterlauge verwenden, nachdem man durch einen vorläufigen Eintrocknungsversuch im Kleinen deren Gehalt an trockenem Salz ermittelt hat.

Erkennung der Schwefelleber.

Man erkennt die Schwefelleber leicht am äusseren Ansehen und besonders an dem beim Uebergiessen mit einer Säure in reichlichem Maasse sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgase. Die gute Beschaffenheit des zur inneren Anwendung bestimmten Präparats ergiebt sich aus der rein röthlichgelben Farbe, der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser und der rein weissen Farbe des beim Zusatz einer verdünnten Säure zur wässerigen Lösung entstehenden Niederschlages.

Kaliumsulfhydrat, KS,HS, wird erhalten, wenn in eine Auflösung von Aetzkali Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die Lösung ist farblos, löst in der Wärme Schwefel unter Entweichen von Schwefelwasserstoff auf und färbt sich gelb.

15. Chlorkalium.

$KCl = 74{,}7$.

(*Kalium chloratum, Chloretum kalicum, Kali muriaticum, Sal digestivum Sylvii.*)

§ 273. Das Chlorkalium wird bei manchen chemischen Operationen als Nebenproduct gewonnen, so z. B. bei der Ausscheidung der Weinsäure aus dem Weinstein und bei der Darstellung von Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali; es kommt auch natürlich vor, so in manchen Soolquellen und im Meerwasser. In pharmaceutischen Laboratorien kann es nöthigenfalls unmittelbar durch Neutralisation von kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure und Krystallisirenlassen der concentrirten Flüssigkeit dargestellt werden. Chlorkalium

Es bildet wasserleere farblose Würfel, welche luftbeständig sind, bittersalzig schmecken, in 3 Th. Wasser von 15° Temperatur und in weniger als dem gleichen Gewichte kochenden Wassers, auch etwas in Weingeist löslich sind. Schüttet man pulverisirtes Chlorkalium in das 4fache seines Gewichts kalten Wassers, so bewirkt es, indem es sich auflöst, eine Erniedrigung der Temperatur um 11,4° C., während Chlornatrium unter gleichen Verhältnissen die Temperatur nur um 1,9° C. erniedrigt. Das Chlorkalium ist daher vor allen Salzen zur Bereitung von erkältenden Mischungen (vgl. S. 47) geeignet.

Man erkennt das Chlorkalium als solches an dem eben beschriebenen Verhalten beim Auflösen und dem Verhalten dieser Auflösung gegen Auflösungen von Weinsäure, Platinchlorid und salpetersaurem Silberoxyd. Die Reinheit ergiebt sich aus dem Nichtgefälltwerden der Lösung weder durch Schwefelwasserstoff noch durch kohlensaures Kali, und endlich aus der violetten Färbung, welche es der Löthrohrflamme ertheilt, wenn etwas davon, nachdem es zu Pulver zerrieben worden, auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt wird. Dessen Erkennung und Prüfung.

16. Bromkalium.

$KBr = 119{,}2$.

(*Kalium bromatum, Brometum kalicum, Kali hydrobromicum.*)

§ 274. In einem Glaskolben mit flachem Boden, welcher von den darin zu behandelnden Substanzen nur etwa bis zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, übergiesst man 1 Th. Eisenfeile mit 15—20 Theilen Wasser und fügt dazu in kleinen Portionen und unter Umschütteln 2 Th. Brom. Man wartet mit dem Zusatz einer neuen Portion Brom ab, bis die Anfangs sich braun färbende Flüssigkeit wieder farblos oder fast farblos geworden, und nimmt sich dabei vor dem Einathmen der Bromdämpfe wohl in Acht. Nachdem in dieser Weise alles Brom eingetragen und alle braune Farbe verschwunden, ist die Verwandlung des Broms in Eisenbromür Bromkalium

Bromkalium vollendet. Die blassbläulichgrüne Flüssigkeit wird nun, ohne erst das überschüssige Eisen zu entfernen, in einer Porcellanschaale bis zum Sieden erhitzt und dazu unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel aufgelöstes reines kohlensaures Kali bis zur schwachen alkalischen Reaction zugefügt. Unter Aufbrausen entweicht Kohlensäure, während alles Eisen in Gestalt eines schmutziggrünen Niederschlages, welcher allmälig rostfarben wird, niederfällt. Man giesst das Ganze auf ein Filter, süsst nach Ablauf der Flüssigkeit den Rückstand im Filter (Eisenoxydhydrat) durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem destillirten Wasser wohl aus und lässt endlich die gesammten Filtrate im Sandbade verdunsten. Sobald die Verdunstung so weit gediehen ist, dass die rückständige Flüssigkeit nur etwa noch dem 4fachen des angewandten Broms entspricht, stellt man die Schaale an einen mässig warmen Ort zur weiteren langsamen Verdunstung und Krystallisation bei Seite.

Das Bromkalium krystallisirt in stark glänzenden, bisweilen zu Säulen verlängerten oder zu Tafeln verkürzten Würfeln; diese sind wasserleer, bestehen in 100 Th. aus 33,37 Kalium und 66,63 Brom, sind in Wasser sehr löslich, weniger in Weingeist. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, neutral, schmeckt stechend salzig, lässt Quecksilberchloridlösung ungetrübt (Unterschied von Iodkalium), bringt in Quecksilberoxydul-, Blei- und Silberoxydlösung weisse Niederschläge hervor, und wird durch Chlor gelb gefärbt.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Bromkalium als solches an der Entwickelung von gelbrothen Bromdämpfen, wenn eine kleine Probe mit feingepulvertem Braunstein gemengt in einem engen Probircylinder mit Schwefelsäure übergossen und erwärmt wird. — Die Reinheit, d. h. das Unvermischtsein mit fremden Salzen, wird am besten mittelst einer salpetersauren Silberoxydlösung, welche in 100 Th. $6\frac{1}{2}$ Th. salpetersaures Silberoxyd enthält, ermittelt. Man zerreibt 100 Gr. des fraglichen Bromkaliums zu Pulver, wägt von diesem letzteren in einem Becherglase genau 10 Gran ab, löst in einer Unze Wasser auf, erwärmt, fügt nun von der erwähnten Silberlösung so lange zu, als noch bei jedesmaligem Zusatze eine Trübung entsteht, und wägt endlich, wieviel Grane von der Silberlösung verbraucht worden. Wenn das Bromkalium rein war, so wird die verbrauchte Menge der Silberlösung sehr nahe 218 Gr. betragen. Beträgt sie erheblich mehr, so enthält es Chlorkalium eingemengt, erheblich weniger deutet auf anderweitige fremde Salze. Man kann auch, ohne auf das Gewicht der Silberlösung zu achten, den Niederschlag (Bromsilber) sammeln, aussüssen, trocknen und wägen. 10 Gr. reines Bromkalium liefern $15\frac{3}{4}$ Bromsilber, 10 Gr. Chlorkalium dagegen $19\frac{1}{4}$ Chlorsilber. Durch eine Beimischung von Chlorkalium zum Bromkalium muss daher das Gewicht des Silberniederschlages vermehrt werden.

17. Iodkalium.

KI = 166,2.

(*Kalium iodatum, Iodetum kalicum,* irrthümlich auch *Kali hydroiodicum.*)

§ 275. Man übergiesst in einer geräumigen Porcellanschaale 30 Th. Iod mit der achtfachen Menge destillirten Wassers und fügt dazu unter fortwährendem Umrühren mit einem Porcellanspatel und in kleinen Portionen 10 Th. reine Eisenfeile allmälig zu. Es entsteht Eiseniodür, dessen Auflösung Iod in reichlicher Menge löst, wodurch die Flüssigkeit sich auch bald dunkel rothbraun färbt. Dabei wird Wärme entwickelt, und es muss daher, um eine zu grosse Erwärmung des Gemenges zu vermeiden, der Zusatz des Eisens langsam und nur in kleinen Portionen geschehen. Wenn man nur mit kleinen Mengen, so z. B. mit 30 Drachmen Iod, arbeitet, kann man auch anstatt einer Porcellanschaale einen Glaskolben mit flachem Boden, sogenannten Setzkolben, anwenden, worein man Iod und Wasser bringt und unter stetem Schütteln das Eisen allmälig einträgt. Nachdem alles Eisen zugesetzt worden, nimmt, in dem Maasse, als man mit dem Umrühren oder Umschütteln fortfährt, die Färbung allmälig ab und geht zuletzt in das Blassgrüne über. Die Flüssigkeit enthält nun nur Eiseniodür in Auflösung und das in Ueberschuss angewandte Eisen in Suspension. Man filtrirt und spült Schaale oder Kolben und ebenso das Filter mit reinem Wasser wohl aus. Andererseits bringt man in einer geräumigen eisernen Schaale oder in einem eisernen Kessel eine Auflösung von 17 Th. trockenem, zweimalgereinigtem kohlensauren Kali in der achtfachen Menge Wassers zum Sieden und trägt in diese unter stetem Umrühren und in einem dünnen Strahle die Eiseniodürlösung ein. Unter Aufbrausen entweicht Kohlensäure, und der Anfangs schmutzig graugrüne Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig in braunschwarzes Eisenoxyduloxyd. Nachdem alle Eisenlösung eingetragen worden, filtrirt man eine kleine Probe von der Flüssigkeit ab und prüft, ob dieselbe beim Zusatz einiger Tropfen von kohlensaurer Kaliflüssigkeit klar bleibt. Sollte dies nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas Kalilösung hinzu und prüft abermals. Hat man endlich die vollständige Zersetzung des Eiseniodürs erreicht, und zwar so, dass das kohlensaure Kali sogar ein wenig vorwaltet, was man aus der alkalischen Reaction leicht erkennt, so wird der Inhalt des Kessels, nachdem man das Sieden noch eine kurze Weile unterhalten hat, auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand ausgegossen, nach vollständigem Abtropfen der Niederschlag in den Kessel zurückgegeben, mit Wasser zerrührt, aufgekocht, von Neuem colirt und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch 2—3mal wiederholt. (Bei Arbeiten im Kleinen, wie oben bemerkt, kann man sich damit begnügen, den Eisenniederschlag in einem Filter zu sammeln und darin durch

Bereitung von Iodkalium.

wiederholtes Uebergiessen mit frischem destillirtem Wasser auszusüssen.) Sämmtliche Flüssigkeit wird hierauf in den gereinigten Kessel zurückgegossen, soweit eingekocht, bis sie ungefähr nur noch das Dreifache vom angewandten Iod beträgt, und endlich filtrirt. Das Filter wird gut ausgesüsst und das gesammte Filtrat in einer Porcellanschaale mit möglichst flachem Boden und verticalen Wänden im Sandbade verdunsten gelassen, bis eine Salzhaut sich zu bilden beginnt. Man lässt nun die Schaale an einem warmen Orte möglichst langsam erkalten. — Nach 24 Stunden wird die Lauge von den gebildeten Krystallen in eine kleinere Schaale abgegossen und damit weiter wie im Vorhergehenden verfahren, und so fortgefahren, so lange als sich noch reine Krystalle erzeugen. Die letzte Mutterlauge, welche nun etwas gefärbt erscheint, wird vollständig eingetrocknet, der trockene Rückstand unter Zusatz von etwas Kohlenpulver in einer eisernen Kelle bei Rothglühhitze geschmolzen, nach dem Erkalten mit reinem Wasser aufgenommen, filtrirt und aus dem Filtrat abermals durch Verdunsten- und Erkaltenlassen eine Portion reiner Krystalle gewonnen. Die gesammten Krystalle werden in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit einem Gasstöpsel lose verschlossen wird, gebracht, gut abtropfen gelassen und endlich über vielfach aufeinandergelegtes weisses Fliesspapier ausgebreitet und an einem warmen Orte vollends ausgetrocknet. Man erhält im Durchschnitt $\frac{1}{4}$ Iodkalium mehr, als man Iod in Arbeit genommen, also von 4 Pfund trockenem Iod 5 Pfund Iodkalium. In der letzten Mutterlauge und dem Papier, worauf das Präparat getrocknet worden, ist nebst etwas Iodkalium alles kohlensaure Kali, welches im Ueberschuss angewandt worden war, und ebenso die geringe Menge Chlorkalium, welche das zweimal gereinigte kohlensaure Kali noch enthielt, zurückgeblieben. Um auch dieses Iodkalium nicht verloren zu geben, werden die Papiere verbrannt, die rückständige Kohle ausgelaugt, die Lauge concentrirt und der Rückstand der zuerst erwähnten Mutterlauge zugefügt. Das Ganze wird mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und darauf entweder mit Quecksilberchloridlösung gefällt oder, wenn man des Quecksilberiodids nicht bedarf, mit einer entsprechenden Menge Eisenchloridflüssigkeit vermischt und destillirt (vgl. S. 132), so lange als noch violette Dämpfe übergehen.

Dessen Eigenschaften.

§ 276. Das Iodkalium bildet farblose, klare oder trübe Würfel, Oktaëder, Dodekaëder, von denen die ersteren zuweilen tafelförmig verlängert oder verkürzt sind. Es ist wasserleer, wird in feuchter Luft feucht; in offenen Gefässen erhitzt, schmilzt es noch unterhalb der Rothglühhitze und verdampft; beim Erkalten gesteht es zu einer krystallinischen, porcellanartigen Masse. Es ist geruchlos, schmeckt scharf salzig, bitter, löst sich in weniger als seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser unter bedeutender

Temperaturerniedrigung auf, und in 6 Th. Weingeist. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, reagirt schwach alkalisch, lässt aber Kalkwasser ungetrübt und vermag auf 1 Th. aufgelösten Salzes noch $^3/_4$ Th. Iod aufzunehmen, ohne dass beim Verdünnen mit Wasser eine Ausscheidung von Iod stattfindet; die Auflösung ist dunkelbraun. Lösungen von Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalzen werden dadurch verschiedenfarbig gefällt, Chlor scheidet Iod aus. — Das Iodkalium besteht in 100 Th. aus 23,69 Th. Kalium und 76,31 Th. Iod.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Iodkalium leicht am äusseren Ansehen und dem Verhalten gegen Chlorwasser und Chloroform — fügt man nämlich zu einem Minimum desselben zunächst etwas Wasser, dann einen Tropfen Chlorwasser und darauf etwas Chloroform und schüttelt, so färbt sich letzteres schön violettroth. Die Reinheit desselben ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Wasser, Weingeist und Silberlösung im Verein mit Ammoniak.

Man wägt eine Unze von den Krystallen ab, zerreibt sie in einem reinen Mörser zu einem groben Pulver, welches man sehr scharf austrocknet, nimmt von diesem 10 Gr. und fügt dazu in einem Probircylinder etwa 10 Tropfen reines Wasser — es muss eine vollkommene Auflösung stattfinden, und es darf auch diese beim Vermischen mit dem 4fachen Volum stärksten Weingeistes nicht getrübt werden, gegenfalls das Präparat irgendwelche fremde, in Wasser oder Weingeist wenig lösliche Einmengungen enthält.

Man löst in einem Probircylinder einen Gran von dem trockenen Salzpulver in ungefähr einer Drachme reinen Wassers auf, setzt dann ebensoviel (1 Gr.) in Wasser gelöstes, salpetersaures Silberoxyd zu und darauf etwa 20 Tropfen Aetzammoniakflüssigkeit, filtrirt und macht das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure sauer — es darf keine oder doch nur eine sehr unerhebliche Trübung eintreten, gegenfalls ist Chlorkalium oder wohl auch Bromkalium vorhanden.

Prüfung nach Marozeau.

Eine von Marozeau angegebene allgemeine Prüfung des Iodkaliums auf fremde Salze überhaupt ist folgende: Man löst 5 Grane von dem fein zerriebenen vollkommen trockenen Salze in 3 Unzen Wasser auf und setzt dazu unter fortdauerndem Schütteln eine Auflösung von 2 Gr. Quecksilberchlorid in 2 Unzen Wasser allmälig zu — die Anfangs entstehende röthlichgelbe Trübung muss bis zuletzt beim Umschütteln vollständig wieder verschwinden. Verschwindet zu irgend einem Zeitpunkt, noch bevor alle Quecksilberchloridlösung zugesetzt worden, auch nach längerem Schütteln die Trübung nicht vollständig, so ist dem Iodkalium ein fremdes Salz beigemengt, und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eintritt. — Diese Prüfung beruht darauf, dass beim Eingiessen von aufgelöstem Quecksilberchlorid in aufgelöstes Iodkalium in den angegebenen

Verhältnissen Chlorkalium und Quecksilberiodid entstehen, welches letztere von dem unzersetzt gebliebenen Iodkalium aufgelöst erhalten wird und zwar durch Bildung eines in dieser Verdünnung noch löslichen Iodsalzes, nämlich:

$$\underbrace{2KI}_{332{,}24\ \text{Iodkalium.}} + \underbrace{HgCl}_{135{,}5\ \text{Quecksilberchlorid.}} = KCl + KI,HgI.$$

Beträgt nun die Menge des Iodkaliums weniger, als den obigen Verhältnissen entspricht, was z. B. der Fall ist, wenn in den in Anwendung genommenen 5 Gr. etwas von einem andern Salze sich befindet, so kann nicht alles Quecksilberiodid aufgelöst erhalten werden, und es sondert sich eine entsprechende Menge als rothes Pulver ab.

Prüfung des Iodkaliums auf iodsaures Kali. Nicht selten enthält das Iodkalium geringe Spuren von iodsaurem Kali eingemengt, welche die Anwendbarkeit des ersteren als Arzneimittel zwar nicht beeinträchtigen, wohl aber bei gewissen technischen und analytischen Anwendungen nachtheilig sein können. Um dieses zu ermitteln, löst man in einem engen Probircylinder eine geringe Menge von dem zerriebenen Iodkalium in etwas Wasser auf, fügt dazu einen Tropfen reine, chlorfreie Salzsäure, darauf etwas Chloroform und schüttelt — beim Vorhandensein auch der kleinsten Menge iodsauren Kali's wird das Chloroform röthlich gefärbt erscheinen. — Man gewinnt iodsäurefreies Iodkalium durch Auflösen gewöhnlichen Iodkaliums in siedendem Weingeiste, Filtriren- und Krystallisirenlassen.

18. Cyankalium.

$KCy = 65{,}2.$

(*Kalium cyanatum, Cyanetum kalicum,* irrthümlich auch *Kali hydrocyanicum.*)

Cyankalium. § 277. Man übergiesst in einer mit einem eingeriebenen Glasstöpsel luftdicht verschliessbaren Flasche 1 Th. geschmolzenes reines Kalihydrat mit 5—6 Th. stärksten Weingeistes, verschliesst die Flasche und befördert durch Umschütteln die Auflösung und lässt dann durch ruhiges Stehen die Auflösung sich klären. Man giesst darauf die klare Lösung von dem Bodensatze, welcher durch die in Weingeist unlöslichen fremden Gemengtheile des Aetzkali's gebildet ist, in ein anderes Gefäss klar ab, umgiebt dieses mit vielem möglichst kaltem Wasser oder Schnee und leitet nun in die Flüssigkeit das aus 2 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz durch Behandlung mit Schwefelsäure auf die S. 374 beschriebene Weise entwickelte Cyanwasserstoffgas ein, wobei man von Zeit zu Zeit die alkalische Lösung umschüttelt. Wenn keine Gasentwickelung mehr stattfindet, nimmt man die Flasche hinweg, setzt den Stöpsel auf, lässt kalt werden und giesst endlich den breiigen Inhalt auf ein Filter. Man bedeckt den Trichter mit einer Glasplatte, lässt gut abtropfen, süsst das in dem

Filter zurückgebliebene krystallinische Cyankalium mit starkem Weingeist aus, presst zwischen Fliesspapier und trocknet es endlich vollends aus, indem man es auf frisches Papier, welches man auf eine erwärmte eiserne Platte legt, ausbreitet. Man bewahrt es dann in einem wohlverwahrten Gefässe auf. Gewinnung von Cyankalium.

Bei dem eben beschriebenen Processe findet zwischen dem im Weingeiste gelösten Kaliumoxydhydrat und dem Cyanwasserstoff eine Wechselwirkung statt, in Folge dessen Wasser und Cyankalium entstehen, nämlich:

$$KOHO + HCy = 2HO + KCy.$$

Das letztere, als in starkem Weingeiste wenig löslich, scheidet sich zum grössten Theile aus. Nimmt man, anstatt Weingeist, Wasser zur Auflösung des Aetzkali's, so findet zwar dieselbe Zersetzung statt, das Cyankalium bleibt aber gelöst und wird beim Verdunsten der Lösung grösstentheils zersetzt (vgl. unten).

Also erhalten bildet das Cyankalium ein weisses Salzpulver, welches, wenn vollkommen ausgetrocknet, in 100 Th. 40,21 Cyan (= 41,5 Blausäure) und 59,76 Kalium enthält. Bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung, bei Luftzutritt verwandelt es sich zum Theil in cyansaures Kali (vgl. S. 385). Es ist in Wasser sehr löslich, sehr wenig in starkem Weingeist; siedender Weingeist von 60 % löst es dagegen ziemlich reichlich auf; beim Erkalten bilden sich Krystalle, welche denjenigen des Chlorkaliums gleichen. In wässeriger Lösung ist das Cyankalium sehr leicht zersetzbar, und zwar zunächst je nach der Menge des Wassers mehr oder weniger vollständig in Kaliumoxydhydrat und Cyanwasserstoff, daher die wässerige Lösung auch stark nach Blausäure riecht und sehr giftig wirkt. Bei längerem Stehen färbt sich die Lösung braun unter Bildung von sogenannter Azulminsäure. Wird die Lösung gekocht, so entweicht ein Theil der Cyanwasserstoffsäure als solche, während ein anderer Theil unter dem Einflusse des Alkali's und Theilnahme von Wasser zu Ameisensäure, welche mit dem Alkali sich verbindet, und Ammoniak, das fortgeht, sich umsetzt, nämlich: Eigenschaften des Cyankaliums.

$$HCy + 3HO = C^2HO^3 + NH^3.$$

In den Auflösungen der meisten Schwermetalle verursacht die wässerige Lösung des Cyankaliums Niederschläge, welche Verbindungen der respectiven Metalle mit Cyan sind, und mehrentheils durch einen Ueberschuss von Cyankalium wieder gelöst werden, indem in Wasser lösliche Doppelcyanüre (Cyansalze) entstehen. Ueberhaupt ist die Neigung des Cyankaliums, Doppelcyanüre zu bilden, so gross, dass es viele Metalle, so Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, unter Entwickelung von Wasserstoff auflöst, indem der Theil des Kaliums, welcher Cyan an das Metall abgiebt, sich auf Kosten des Wassers zu Kali oxydirt, so z. B. $2KCy + HO + Zn = KCy, ZnCy + KO + H$. Andere Metalle lösen Cyankalium und Metalllösungen.

Verbindungen von Cyan-Kalium mit Cyan-Schwermetallen.

sich nur bei Zutritt der Luft, deren Sauerstoff einen Theil des Kaliums oxydirt, so Cadmium, Silber, Gold; noch andere werden nicht gelöst, z. B. Quecksilber und Platin. Auf diesem Verhalten beruht die technische Anwendung des Cyankaliums zur Darstellung von Gold- und Silberlösung behufs der galvanischen Vergoldung, Versilberung u. s. w. Man bedient sich jedoch zu diesen letzteren Zwecken nicht des reinen, in der oben beschriebenen Weise dargestellten Cyankaliums, sondern des weit billigeren, nach dem von Liebig angegebenen Verfahren gewonnenen, cyansaures Kali haltigen Präparats (vgl. § 282). In den Auflösungen der Cyanschwermetalle in Cyankalium lassen sich übrigens die betreffenden Schwermetalle nicht immer in derselben Weise erkennen, wie in den Auflösungen ihrer andern Salze. So werden z. B. Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer unter diesen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium entweder gar nicht oder doch nur sehr unvollkommen gefällt. Silber, Quecksilber und Cadmium dagegen werden gefällt.

Cyankalium wirkt sehr giftig.

Die leichte Zersetzbarkeit des Cyankaliums in Kali und Blausäure, unter dem Einflusse des Wassers und noch mehr auch der schwächsten Säuren, macht, dass es, wie schon erwähnt, der reinen Blausäure ähnlich wirkt. Es ist jedoch in keinem Falle geeignet, als Ersatzmittel der Blausäure in der Anwendung als Heilmittel zu dienen, indem die sehr concentrirte Form, in welcher es die Blausäure repräsentirt, die durch eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung herbeigeführten Schwankungen im Blausäuregehalt noch weit erheblicher macht, als bei der so verdünnten officinellen Blausäure. Ausserdem ist auch die Dispensation in kleinen Dosen bei der leichten Zerfliesslichkeit des Mittels fast unmöglich. Als Reagens ist aber das Cyankalium wichtig, indem es auf trockenem Wege fast alle Oxyde und Schwefelverbindungen der Schwermetalle reducirt, während es selbst in cyansaures Kali oder in Schwefelcyankalium verwandelt wird (Rose im Pharmac. Centralblatt 1853 und 1854). Am besten eignet sich zu diesen Zwecken das reine Cyankalium.

Cyankalium wirkt sehr kräftig reducirend.

Dessen Erkennung.

Man erkennt das Cyankalium als solches leicht am Geruch und an der Bildung von Berlinerblau, wenn etwas davon in Wasser gelöst, dann Eisenoxyduloxydlösung und endlich Salzsäure zugesetzt wird.

19. Kalium-Eisencyanur.

$$2KCy + FeCy + 3HO = 211,4.$$

(Gelbes Cyaneisenkalium, fälschlich auch blausaures Kali. *Kalium ferro-cyanatum s. Ferro-Kalium cyanatum, Cyanetum ferroso-kalicum,* irrthümlich auch *Kali borussicum s. zooticum*).

§ 278. Stickstoffhaltige Kohle (Hornkohle, Lederkohle, Blutkohle, Fleischkohle) mit kohlensaurem Kali geglüht, liefert eine Cyankalium haltige Masse (vergl. S. 371). Wird diese mit kaltem

Wasser ausgelaugt und die gewonnene Lauge (ehemals **Blutlauge**, *Lixivium Sanguinis*, genannt) mit Eisenoxydul haltigen Materialien (Magneteisenstein, Spateisenstein u. s. w.) in Wechselwirkung gesetzt, so findet zwischen einem Theile des Cyankaliums und dem Eisenoxydul eine Wechselwirkung statt: es entsteht Kaliumoyyd und Eisencyanür, welches letztere mit einem andern Theile unverändert gebliebenen Cyankaliums zu einem Doppelcyanür, dem Kalium-Eisencyanür, gewöhnlich **Blutlaugensalz** genannt, sich vereinigt, und zwar nach folgenden Verhältnissen

Entstehung von Blutlaugensalz.

$$3KCy + FeO = KO + 2KCy, FeCy.$$

Das Kalium-Eisencyanür scheidet sich beim Eindampfen und Erkaltenlassen der Lauge unter Aufnahme von Krystallwasser in Krysallen aus, während das Kali in der Mutterlauge zurückbleibt.

Dessen Eigenschaften und

Das Blutlaugensalz wird in grosser Menge in eigenen Fabriken bereitet, da es bedeutende Anwendung in mehreren Zweigen der Technik, besonders in der Färberei, findet und den Chemikern als Material zur Darstellung der meisten übrigen Cyanverbindungen dient. Es bildet citrongelbe, durchscheinende, rechtwinkelige, quadratische Tafeln oder kurze Säulen (viergliederig) mit abgestumpften Ecken und Endkanten, oder aus solchen Krystallen bestehende Aggregate, schmeckt süsslich-bitter, ist geruchlos, verwittert in warmer Luft und wird unter Verlust des Krystallwassers fast farblos; das krystallisirte Salz enthält in 100 Th. 61,96 Cyankalium, 25,28 Eisencyanur und 12,76 Krystallwasser. Es ist in 2 Th. heissem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Wasser zersetzt das in der Verbindung enthaltene Cyankalium nicht, wie solches mit dem reinen Cyankalium der Fall ist, die Lösung enthält demnach keine Blausäure und wirkt nicht giftig. Wird aber die verdünnte wässerige Lösung in einem Destillationsapparate längere Zeit siedend erhalten, so tritt allerdings eine Zersetzung ein; man erhält ein Blausäure haltiges Destillat, und die rückständige Flüssigkeit lässt Eisenoxyd fallen. Viel rascher und reichlicher geht bei gleichzeitiger Anwendung einer Säure die Zersetzung vor sich. Es wird Cyanwasserstoff und gleichzeitig Kaliumoxyd erzeugt, welches letztere an die angewandte Säure tritt. Das gesammte Eisencyanür bleibt in Verbindung mit dem unzersetzt gebliebenen Antheil des Cyankaliums als ein unlösliches weisses Pulver zurück (vgl. S. 374), das an der Luft allmälig sich blau färbt, indem unter Aufnahme von Sauerstoff eisenoxydhaltiges Berlinerblau entsteht und Blutlaugensalz regenerirt wird. — Concentrirte Schwefelsäure in Uebermaass mit gepulvertem Blutlaugensalz (9:1) erhitzt, ruft die Entstehung von Kohlenoxydgas hervor, welches durch Hindurchleiten durch Kalilösung von geringen Mengen es begleitenden Kohlensäure- und Schwefeligsäuregases befreit werden kann. Weniger

Verhalten zu Säuren.

concentrirte Schwefelsäure veranlasst die Bildung von Ameisensäure.

Blutlaugensalz als Reagens.

Die Auflösung des Kalium-Eisencyanürs wird durch Gallustinctur, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium nicht verändert und das Eisen darin durch diese Reagentien nicht angezeigt. Dagegen ruft das Kalium-Eisencyanür in den Auflösungen der meisten Schwermetalle Niederschläge hervor, welche als Doppelcyanüre sich verhalten, in denen das Kalium des Blutlaugensalzes durch das betreffende Schwermetall ganz oder theilweis ersetzt ist, und welche je nach der Art des Metalls verschiedenartig gefärbt sind. Hierauf beruht die Anwendung des Blutlaugensalzes als Reagens, besonders für Eisen- und Kupfersalze.

Erkennung und Prüfung des Blutlaugensalzes.

Man erkennt das Blutlaugensalz als solches am äusseren Ansehen und an dem Verhalten gegen Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, welche, in der geringsten Menge zu etwas von einer stark verdünnten Lösung des ersteren zugesetzt, darin sogleich einen tiefblauen Niederschlag hervorruft. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Wasser und dem Nichtgetrübtwerden der stark verdünnten Lösung beim Zusatz von aufgelöstem Chlorbaryum. Eine Trübung in letzterem Falle würde auf eingemengtes schwefelsaures Kali hinweisen, welches nicht selten in dem käuflichen Product in nicht unbedeutender Menge enthalten ist.

Man ermittelt überhaupt den Werth eines käuflichen Blutlaugensalzes, d. h. den Gehalt desselben an reinem Kalium-Eisencyanur am schnellsten mittelst einer titrirten Auflösung von übermangansaurem Kali (vgl. § 350), welches gegen eine mit Salzsäure versetzte Auflösung des ersteren sich ganz ähnlich verhält wie gegen eine überschüssige Säure enthaltende Auflösung von Eisenoxydul. Dieselbe Menge von einer Auflösung von übermangansaurem Kali, welche durch 1 Theil Eisenoxydul entfärbt wird, bedarf zu gleichem Zwecke von reinem Blutlaugensalz sehr nahe das Sechsfache.

Wasserstoff-Eisencyanür.

§ 279. Das Kalium im Kalium-Eisencyanür kann durch Wasserstoff ersetzt werden, so z. B. wenn man eine kalt gesättigte Lösung desselben mit dem gleichen Volum concentrirtester Salzsäure langsam vermischt, so dass keine Erwärmung stattfindet. Es entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und ein rein weisser Niederschlag von Wasserstoff-Eisencyanür, welches in der überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Flüssigkeit kaum löslich ist, nämlich

$$2KCy, FeCy + xHCl = 2KCl + 2HCy, FeCy.$$

Man kann den Niederschlag in einen Verdrängungstrichter bringen, abtropfen lassen, durch Uebergiessen mit Salzsäure die chlorkaliumhaltige Flüssigkeit verdrängen, dann in Weingeist lösen und durch Aether, worin das Wasserstoff-Eisencyanür unlöslich ist, wieder niederschlagen. Das Wasserstoff-Eisencyanür (*Cyanetum ferroso-hydricum*) kann durch Verdunsten der weingeistigen Lösung oder durch Vermischen derselben mit

Wasserstoff-Eisencyanür.

Aether krystallinisch erhalten werden; es giebt mit luftfreiem Wasser eine farb- und geruchlose Auflösung von reinem, angenehm saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack, ist nicht giftig, löst kohlensaure Salze unter Aufbrausen und verhält sich in Allem wie eine ziemlich starke, den Sauerstoffsäuren ähnliche Säure. Dieses merkwürdige Verhalten hat zu verschiedenen Ansichten über die chemische Constitution dieses Körpers Veranlassung gegeben. Porret, der Entdecker desselben, betrachtet ihn als eine Säure eigener Art, zu deren Bestandtheilen Eisen gehöre, und welche demzufolge Eisenblausäure genannt wurde. Liebig betrachtet ihn nach Gay-Lussac's Vorgang als eine den sogenannten Wasserstoffsäuren analoge Säure, deren säuerndes Princip von einem aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radical ausgemacht werde, welches er Ferro-Cyan nennt und durch das Symbol $Cfy = Cy^3Fe$ darstellt. Die Eisenblausäure wäre demnach Ferrocyanwasserstoff $= H^2Cfy$, das Blutlaugensalz Ferrocyankalium oder Kaliumferrocyanür $= K^2Cfy$. Die Ansicht, nach welcher die in Rede stehenden Verbindungen als Doppel-Cyanverbindungen, analog den Sauerstoffsäurehydraten und Sauersoffsalzen, den Doppel-Fluorverbindungen u. a., betrachtet werden, ist die von Berzelius in seinem Lehrbuche angenommene.

20. Kalium-Eisencyanid.

$3KCy, Fe^2Cy^3 = 329{,}36.$

(*Ferro-Kalium cyanatum rubrum, Cyanetum kalico-ferricum.*)

Rothes Blutlaugensalz.

§ 280. Im Kalium-Eisencyanür (gelbes Blutlaugensalz) ist das Eisen mit der geringsten Menge Cyan, die es aufzunehmen vermag, verbunden, d. h. es ist darin, wie auch der Name ausdrückt, als Eisencyanür enthalten. Auf verschiedene Weise kann aber dem Cyankalium im Kalium-Eisencyanür $^1/_4$ des darin enthaltenen Kaliums entzogen werden, dessen Cyan dabei auf das Eisencyanür übergehend, es in Eisencyanid verwandelt, welches mit dem unzersetzt zurückgebliebenen Cyankalium in Verbindung bleibt und so das obige Salz, das auch unter dem Namen Gmelin's rothes Blutlaugensalz oder auch rothes Blutlaugensalz schlechthin bekannt ist, erzeugt. Als Kalium entziehendes Agens wird gewöhnlich Chlor angewandt, nämlich

$$2(2KCy, FeCy, 3HO) + Cl + Aq = 3KCy, Fe^2Cy^3 + KCl + Aq.$$

Das Krystallwasser des gelben Blutlaugensalzes wird frei und mengt sich dem Auflösungswasser bei. — Zur Ausführung dieser Operation verfährt man folgendermaassen:

Dessen Bereitung.

Eine beliebige Menge gelbes Blutlaugensalz wird in dem sechsfachen Gewichte Wasser gelöst, die Lösung in ein mehr hohes als weites Gefäss gegossen und das mittelst rothen chromsauren Kali und roher conc. Salzsäure entwickelte Chlorgas (vgl. S. 115) langsam und unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe eingeleitet, bis ein mittelst des Glasstabes herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen verdünnter chlorürfreier Eisenchloridlösung keine blaue Reaction veranlasst. Wie aus der obigen Gleichung ersichtlich ist, bedürfen zweimal 211,4 Gewichtsth. krystallisirtes Kalium-Eisencyanür zu solchem

Bereitung von rothem Blutlaugen-Salze.

Erfolge 35,5 Gewichtsth. Chlor, und diese werden mittelst 50 Gewichtsth. rothen chromsauren Kali's und 270 Gewichtsth. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. geliefert. Weil man es aber nicht umgehen kann, dass ein Theil des Chlors unabsorbirt entweiche, so wird es immer nothwendig sein, die beiden letzteren Materialien in etwas grösserem Verhältniss anzuwenden, wiewohl man anderseits nicht minder auch darauf Acht zu geben hat, nicht länger Chlorgas einzuleiten, als zu der bezweckten Umwandlung nothwendig, gegenfalls das überschüssige Chlor eine weitergehende Zersetzung veranlasst. Aus diesem Grunde darf auch das Einströmen des Chlorgases nur langsam stattfinden, ausserdem muss auch fortdauernd gerührt und gegen das Ende häufig geprüft werden. Die dunkelbraungelbe Flüssigkeit wird nun in eine Porcellanschale gegossen, rasch so weit concentrirt, bis das Ganze dem dreifachen Gewichte des angewandten gelben Blutlaugensalzes entspricht, darauf mit etwas verdünnter Kalilauge versetzt, erkalten gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird dann weiter im Wasserbade bis zur Bildung von Krystallen abgedampft und darauf im Wasserbade selbst langsam erkalten gelassen. Die Krystalle werden in einem Trichter gesammelt und gut abtropfen gelassen. Sollte eine abgenommene und in Wasser gelöste kleine Probe derselben beim Zusammenbringen mit verdünnter Eisenchloridlösung eine blaue Reaction veranlassen, so müssen dieselben durch abermaliges Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden.

Dessen Eigenschaften.

Das Kalium-Eisencyanid bildet wasserleere starkglänzende gelbrothe Prismen oder tiefrothe Tafeln (2- und 2-gliederig), ist in Wasser sehr löslich, wenig in Weingeist. Die concentrirte Lösung hat eine tiefbraungelbe, die verdünnte eine mehr citrongelbe Fabe, schmeckt schwach zusammenziehend und salzig, wirkt nicht giftig; Schwefelwasserstoffgas ruft darin die Bildung von Kalium-Eisencyanür und Wasserstoff-Eisencyanür hervor unter Abscheidung von Schwefel. Sie ruft in den Lösungen der Salze der meisten Schwermetalle Niederschläge hervor, welche Verbindungen sind, in denen das Kalium des Kalium-Eisencyanids durch das betreffende Metall mehr oder weniger vollständig ersetzt ist. Ganz besonders wird aber dieselbe als Reagens für Eisenoxydulsalze und diesen entsprechende lösliche Eisenverbindungen benutzt. Es bringt nämlich eine Auflösung von rothem Blutlaugensalz in Lösungen von Eisenoxydul, Eisenchlorür und dgl., auch wenn nur die kleinste Spur davon vorhanden ist, eine blaue Färbung und mit der Zeit einen blauen Niederschlag hervor, welcher dem gewöhnlichen Berlinerblau ähnlich Eisencyanür-Cyanid ist, aber von verschiedener quantitativer Zusammensetzung, nämlich

Turnbull's Blau.

$$3\,KCy, Fe^2Cy^3 + 3\,FeCl = 3\,KCl + (3\,FeCy, Fe^2Cy^3).$$

Diese Verbindung ist unter dem Namen Turnbull's Blau bekannt. In Lösungen von Eisenoxyd und Eisenchlorid, welche

frei sind von jeder Spur Eisenoxydul oder Eisenchlorür, findet keine solche Reaction statt, sondern die Mischung wird nur etwas dunkler gefärbt. — Das Kalium-Eisencyanid wirkt in Verbindung mit kaustischem Kali als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und wird dabei selbst in Kalium-Eisencyanür übergeführt, so scheidet es z. B. aus einer alkalischen Bleioxydlösung Bleihyperoxyd ab, nämlich

$$3KCy, Fe^2Cy^3 + KO + PbO = 2(2KCy, FeCy) + PbO^2.$$

Wasserstoff-Eisencyanid. Auch im rothen Blutlaugensalz kann das Kalium durch Wasserstoff ersetzt und hierdurch eine dem Wasserstoff-Eisencyanür analoge Verbindung, das Wasserstoff-Eisencyanid $= 3HCy, Fe^2Cy^3$, erhalten werden. Sie ist in rothgelben Krystallen krystallisirbar, daher der Name rothe Eisenblausäure, in Wasser und Weingeist löslich; die wässerige Lösung schmeckt säuerlich-herb, röthet Lackmus, zersetzt kohlensaure und andere Salze. Die S. 431 erwähnte Ansicht von der chemischen Constitution der farblosen Eisenblausäure auch auf diesen Körper übertragend, betrachtet Liebig denselben ebenfalls als eine besondere Säure, deren gesäuerte Grundlage Wasserstoff, das säuernde Princip aber ein aus multiplen Aequivalenten von Cyan und Eisen bestehendes Radical ist, welches er Ferridcyan nennt und durch $Cyf = Cy^6Fe^2$ bezeichnet. Die rothe Eisenblausäure wäre demnach Ferridcyanwasserstoff $= H^3Cyf$ oder $H^3(Cy^6Fe^2)$, das rothe Blutlaugensalz Ferridcyankalium oder Kalium-Ferridcyanid $= K^3Cyf$ oder $K^3(Cy^6Fe^2)$.

Nitro-Kalium-Eisencyanid. § 281. Nitro-Kalium-Eisencyanid. Wird in eine Lösung von Kalium-Eisencyanür das Gas, welches bei der Einwirkung von concent. Salpetersäure auf Stärkemehl (vgl. S. 313) sich entwickelt und im Wesentlichen aus salpetersaurer salpeteriger Säure (Untersalpetersäure) besteht, eingeleitet, so geht zwischen den aufeinanderwirkenden Stoffen eine eigenthümliche Reaction vor sich. Das Cyankalium wird zum Theil zersetzt, es entsteht salpetersaures Kaliumoxyd, während das Cyan das Eisencyanür in Eisencyanid überführt, zum Theil aber auch gasförmig entweicht. Das erzeugte Eisencyanid geht nun mit dem unzersetzt gebliebenen Cyankalium und dem aus der Zersetzung der salpeterigen Säure hervorgegangenen Stickoxyd eine eigenthümliche Verbindung ein, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $2K, 2Fe, 5Cy, NO^2$ entspricht, d. h. es ist Kalium-Eisencyanid, worin $\frac{1}{3}$ des Cyankaliums durch Stickoxyd ersetzt ist, nämlich $\left.\begin{matrix}2KCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3$, also Nitro-Kalium-Eisencyanid. Nebenbei entstehen in Folge secundärer Reactionen noch anderweitige Nebenproducte, auch enthält die Flüssigkeit freie Salpetersäure. Um den entstandenen neuen Körper zu isoliren, wird die Mischung, sobald die Einwirkung so weit gediehen ist, dass Eisenvitriollösung darin keinen blauen, sondern einen dunkelgrünen Niederschlag hervorbringt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, und filtrirt. Das rubinrothe Filtrat wird durch Verdunstung concentrirt und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Die erste Krystallisation besteht fast nnr aus salpetersaurem Kali, die zweite ist ein Gemeng aus diesem und aus dunkelrothen schiefen Säulen von Nitro-Kalium-Eisencyanid. Dieser letztere Körper ist übrigens wegen seiner grossen Löslichkeit sehr schwierig rein und schön krystallisirt zu erhalten. Minder löslich und leichter krystallisirbar ist die Natriumverbindung, welche leicht erhalten wird, wenn

Nitro-Natrium-Eisencyanid.

im Obigen zur Neutralisation der salpetersäurehaltigen Mischung, anstatt kohlensauren Kali's, kohlensaures Natron genommen wird. — Das Nitro - Natrium - Eisencyanid bildet rubinrothe zum rhombischen Systeme gehörige Krytsalle, welche 4 Aeq. Krystallwasser enthalten, deren Zusammensetzung demnach der Formel $\left.\begin{matrix}2NaCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3 + 4HO$ entspricht. Es ist ein treffliches Reagens für Schwefelalkalimetalle, deren Lösung in Wasser auch bei grösster Verdünnung dadurch prachtvoll violettblau gefärbt wird.

Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid.

Das Alkalimetall in den Nitro-Eisencyanidverbindungen, von Playfair, dem Entdecker derselben, Nitroprusside genannt, kann durch Wasserstoff ersetzt werden, so z. B., wenn der Niederschlag, welchen man beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid erhält, vorsichtig durch eine äquivalente Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Man erhält eine dunkelrothe, stark saure Flüssigkeit, welche, unter der Luftpumpe verdunstet, leicht zerfliessliche dunkelrothe, schiefe Prismen liefert. Diese sind Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid (Nitro-Prussidwasserstoffsäure) $= \left.\begin{matrix}2HCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3 + 2HO$. Es ist sehr leicht zersetztbar.

Liebig's Cyankalium enthält viel cyansaures Kali.

§ 282. Liebig's Cyankalium. Wird vollkommen entwässertes Kalium-Eisencyanür, durch gelindes Erwärmen des feingepulverten Salzes in einer flachen eisernen Schaale, bis es den achten Theil an Gewicht verloren, gewonnen, in einem eisernen Tiegel bei Rothglühhitze geschmolzen, so wird das Eisencyanür in Stickstoff, welcher gasförmig entweicht, und Kohlenstoffeisen, welches in dem unzersetzt bleibenden feuerig-flüssigen Cyankalium sich zu Boden setzt, zerlegt. Wird das entwässerte Blutlaugensalz zuvor mit $^3/_8$ trockenem kohlensauren Kali gemengt und dann geschmolzen, so findet zwischen dem Kali des kohlensauren Kali's und dem Eisencyanür eine Wechselwirkung statt; das Eisen wird reducirt und das Kali in Cyankalium und cyansaures Kali verwandelt, nämlich $2KO + 2FeCy = KCy + KOCyO + 2Fe$. Die Kohlensäure entweicht theils unzersetzt, theils wird sie unter Bildung noch eines Theils cyansauren Kali's zu Kohlenoxyd reducirt. Das Endresultat des Processes ist also ein geschmolzenes Gemeng aus Cyankalium und cyansaurem Kali und metallisches Eisen, das in feinzertheiltem Zustande in der feuerig-flüssigen Masse schwimmt und, wenn die Gasentwickelung (Kohlensäure und Kohlenoxydgas) aufgehört, in Folge seiner Schwere zu Boden fällt. Die von dem abgelagertem Eisen in ein Gefäss aus polirtem Eisen abgegossene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen weissen Masse, welche eben das ist, was gewöhnlich Liebig's Cyankalium genannt und anstatt des reinen Cyankaliums in der Technik benutzt wird (vgl. S. 428). Nicht selten ist aber der Gehalt dieses Cyankaliums an cyansaurem Kali*) übermässig gross, der Gehalt an Cyankalium und dem gemäss dessen technische Wirksamkeit in dem Maasse sehr gering. Um dieses zu ermitteln, befolgt man am Zweckmässigsten das

*) Das feuerig-flüssige Cyankalium absorbirt nämlich mit grosser Begierde Sauerstoff aus der umgebenden Luft. Je länger es daher in solchem feurig-flüssigen Zustande sich befunden, desto grösser ist der Gehalt an cyansaurem Kali. Nimmt man, nach R. Wagner's Angabe, anstatt kohlensaurem Kali auf 8 Th. entwässerten Blutlaugensalzes 2 Th. entwässertes kohlensaures Natron, so geht die Schmelzung viel leichter vor sich, die Masse wird viel dünnflüssiger, das reducirte Eisen setzt sich besser ab, die Operation erfordert eine viel kürzere Zeitdauer, und die Menge des sich bildenden cyansauren Salzes ist eine weit geringere. Die Schmelzung kann in einem Chamotttiegel ausgeführt werden, der inwendig mit Kreide ausgestrichen ist.

von Liebig zur quantitativen Prüfung der verdünnten Blausäure empfohlene Verfahren (vgl. S. 376). Man löst 10 Gran von dem Präparat in 2 Unzen Wasser auf und setzt von der titrirten Silberlösung (6,3 Silbersalz in 100 enthaltend) zu, bis eine dauernde Trübung eintritt. 100 Gr. von der Silberlösung entsprechen 4,82 Gr. Cyankalium.

§ 283. Schwefelcyan = CyS^2 oder Rhodan = C^2NS^2 oder Rn. Cyankalium, sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege mit Schwefel in Wechselwirkung gesetzt, nimmt letzteren in sich auf und verwandelt sich in eine Verbindung von Kalium mit einem neuen, aus den Elementen des Cyans und Schwefel bestehenden Radical, welches daher auch Schwefelcyan genannt wurde, später aber von Berzelius Rhodan genannt worden ist, von ῥόδεος, roth, weil es mit Eisen eine tiefrothe Verbindung erzeugt. Die elementare Zusammensetzung dieses Radicals entspricht den durch die obigen Formeln ausgedrückten Verhältnissen. Das Rhodan selbst ist bis jetzt im isolirten Zustande nicht bekannt, aber als Bestandtheil des ätherischen Senföls und anderer ähnlicher ätherischer Oele (vgl. S. 214) von pharmaceutischem Interesse. Das Rhodankalium wird als Reagens für in Wasser lösliche Eisenverbindungen benutzt. Man bereitet es, nach Liebig, am zweckmässigsten folgendermaassen: **Rhodan.**

53 Th. krystallisirtes Blutlaugensalz werden fein gepulvert, darauf in einer tarirten eisernen Schaale über gelindem Feuer unter fortdauerndem Umrühren so lange erhitzt, bis alles Krystallwasser (7 Th.) entwichen ist, darauf 17 Th. staubig trockenes kohlensaures Kali und 32 Th. gepulverter Schwefel zugemischt und die Mischung in einem hessischen Tiegel bis zum völligen Fliessen und bis eine herausgenommene Probe in Wasser gelöst und zu einer Eisenchloridlösung zugesetzt, nicht mehr blau, sondern blutroth reagirt, erhitzt. Die feuerig-flüssige Masse wird dann ausgegossen, nach dem Erkalten fein gepulvert und mit starkem Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Abkochung wird siedendheiss filtrirt, erkalten gelassen, mit der von dem herauskrystallisirten Salze abgegossenen Flüssigkeit die Auskochung des Rückstandes wiederholt und damit unter zuweiligem Ersatze des verdunsteten Weingeistes fortgefahren, so lange als die Flüssigkeit noch Krystalle absetzt. Zuletzt wird die Mutterlauge durch Abdestilliren aus einer gläsernen Retorte concentrirt und durch Erkaltenlassen abermals eine neue Portion Krystalle gewonnen. Die Krystalle werden gut abtropfen gelassen und zwischen Fliesspapier an einem warmen Orte vollends ausgetrocknet. **Gewinnung von Rhodankalium.**

Das Rhodankalium krystallisirt in wasserleeren, farblosen, langen, gestreiften Prismen oder Nadeln, deren Zusammensetzung durch die Formel KRn oder KC^2NS^2 ausgedrückt wird. Es ist unter sehr starker Abkühlung (bei gleichen Theilen Rhodankalium und Wasser um 39° C.) sehr leicht in Wasser löslich, zerfliesst sogar in feuchter Luft. Die Lösung schmeckt scharf, kühlend, dem Salpeter ähnlich, färbt Eisenoxydlösung blutroth. Eisenoxydullösung zeigt keine Reaction. Daher auch die Anwendung desselben, um Eisenoxydul- oder Eisenchlorürlösung auf Eisenoxyd oder Eisenchlorid zu prüfen, zu welchem Zwecke es am zweckmässigsten in Form von Reagenspapier angewandt wird. Weisse Papierstreifen nämlich werden mit einer Lösung des Salzes getränkt, getrocknet und in einem Glase mit Glasstöpfel aufbewahrt. Behufs der Prüfung taucht man einen spitzen Glasstab in die fragliche Lösung und berührt damit schnell das Rhodankaliumpapier. Wenn im ersten Augenblicke kein rother Fleck entsteht, so ist kein Eisenoxyd oder -chlorid vorhanden. **Dessen Eigenschaften.**

Wird Rhodankalium in einem passenden Destillirapparate mit einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure gekocht, so findet unter Mitwirkung des Wassers eine Zersetzung statt: es entsteht phosphorsaures Kali, während das Rhodan im Entstehungsmomente mit dem Wasserstoff des zersetzten Wassers zu Rhodanwasserstoff, HRn, sich vereinigt, wel- **Rhodanwasserstoff.**

cher in Verbindung mit Wasser in die Vorlage in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit von stark saurem Geschmack und stechend saurem Geruch überdestillirt. Man nannte diese Säure ehemals Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelblausäure und auch durch Contraction der griechischen Namen ihrer Elementarbestandtheile Anthrazothionsäure. Sie ist sehr leicht zersetzbar.

16. Natrium.

Na = 23,2.

(*Natrium.*)

Vorkommen des Natriums.

§ 284*a*. Das Natrium (*Natronium*, *Sodium*) ist die metallische Grundlage des Natrons (bei den Engländern *Soda*, bei den Franzosen *Soude* genannt), daher der Name. Es wurde zuerst von Davy gleichzeitig mit dem Kalium und auf demselben Wege rein dargestellt; es findet sich im Mineralreiche häufig vor, und zwar im oxydirten Zustande mit Säuren (Kieselsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure) verbunden, am häufigsten aber in Verbindung mit Chlor als Chlornatrium oder Kochsalz, theils Gebirge bildend (Steinsalz), theils in Quellwasser (Soolsalz), theils in Meerwasser (Seesalz) gelöst. Das Chlornatrium (NaCl) wird zunächst in Cylindern aus Gusseisen oder auch auf dem Flammenheerde mittelst Schwefelsäurehydrats in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natriumoxyd verwandelt, nämlich

$$NaCl + HOSO^3 = HCl + NaO\,SO^3,$$

und letzteres darauf durch Behandlung mit Kohle und kohlensaurem Kalk im Flammenofen in kohlensaures Natriumoxyd übergeführt, nämlich

$$NaO\,SO^3\,2\,CaO\,CO^2 + 4C = NaO\,CO^2 + (CaO\,CaS) + 4\,CO + CO^2.$$

Das kohlensaure Natron wird durch Auslaugen mit Wasser von dem unlöslichen Calciumoxysulfuret (CaO CaS) getrennt, die Lauge durch Einkochen concentrirt, dann entweder durch Erkaltenlassen zum Krysallisiren gebracht, oder vollends eingetrocknet und endlich im Flammenofen calcinirt. Die Krystalle ($NaO\,CO^2\,10\,HO$) führen im Handel den Namen krystallisirte, das letztere calcinirte Soda. Die erstere enthält weit weniger fremde salzige Gemengtheile als die letztere, dagegen aber mehr als 63 % Wasser, wodurch die Verpackungs- und Transportkosten bedeutend vermehrt werden. — Behufs der Gewinnung von Natrium wird das kohlensaure Natron durch Erhitzen entwässert, darauf mit Kohlenpulver innig gemengt in einem eisernen Destillationsapparate wie bei der Kaliumbereitung behandelt.

Dessen Gewinnung und Eigenschaften.

Das Natrium ist etwas geschmeidiger als Kalium, auf dem frischen Schnitte silberweiss, spec. Gew. = 0,972, schmilzt bei ungefähr 90° und verdampft weniger leicht als Kalium, zersetzt

kaltes Wasser, doch ohne dass das sich entwickelnde Wasserstoffgas Feuer fängt; dies geschieht aber, wenn das Wasser etwas erwärmt worden, und zwar ist die Flamme gelb, während sie beim Kalium violett erscheint. In dem Wasser ist nun Natriumoxydhydrat (NaO HO) gelöst; das Natriumhyperoxyd ist Na^2O^3.

§ 284*b*. Das **Natriumoxyd** (NaO), auch **Natron** genannt, bildet die Grundlage der **Natronsalze**; diese sind bei farbloser Säure farblos, feuerbeständig, wenn die Säure nicht leicht zersetzbar ist, wie z. B. Salpetersäure, Chlorsäure, die organischen Säuren. Auf Platindrath in der Löthrohrflamme erhitzt, färben sie diese gelb, Zusatz von viel Kalisalz hebt die Färbung nicht auf. Sie haben viel mehr Neigung, grosse Mengen Krystallwasser aufzunehmen und verwitternde Salze zu bilden, als die entsprechenden Kalisalze. Sie sind fast alle in Wasser sehr löslich. Die Lösung wird weder durch Aetznatron, noch auch durch kohlensaures Natron (Unterschied von allen fixen Basen, Kali ausgenommen), noch endlich nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure durch Platinchlorid (Unterschied von den Kalium- und Ammoniumsalzen) gefällt. Die nicht allzu concentrirte Lösung wird allein gefällt durch aufgelöstes antimonsaures Kali und Kieselfluorwasserstoff. Der letztere Niederschlag, Fluorkiesel-Fluornatrium, zeigt sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus sechsseitigen Krystallen bestehend, während der Kaliniederschlag amorph erscheint. Verhalten und Erkennung der Natronsalze.

Die quantitative Bestimmung des Natrons (Na O = 31,2) geschieht gewöhnlich in der Form von neutralem schwefelsauren Salz ($NaO\,SO^3 = 71{,}2$), folglich $\frac{71{,}2}{31{,}2} = 2{,}282$ als Divisor jedweder Quantität gewonnenen schwefelsauren Natrons, um die entsprechende Menge Natron kennen zu lernen. Quantitative Bestimmung des Natrons.

Officinelle Natriumverbindungen sind folgende:

1. Natriumoxydhydrat.

NaO HO = 40,2.

(Natronhydrat, Aetznatron, *Hydras natricus, Natrum hydricum s. causticum.*)

§ 285. Das **Aetznatron** wird aus dem kohlensauren Natron in ähnlicher Weise wie das Aetzkali aus dem kohlensauren Kali bereitet, indem man für 1 Th. des letzteren Salzes 2 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron anwendet. Der Vorgang ist genau derselbe. Die bis zu einem spec. Gew. = 1,33 eingekochte Lauge enthält noch 24 ½ % Natron oder 33 % Natronhydrat aufgelöst und führt den Namen *Liquor Natri caustici s. hydrici.* In dieser Form allein ist das Aetznatron, dessen chemisches Verhalten im Allgemeinen dem des Aetzkali's gleicht, officinell. Aetznatron.

Aetznatronlauge.

Die Aetznatronlauge ist eine klare farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche von der Aetzkaliflüssigkeit wesentlich darin sich unterscheidet, dass sie in mit der achtfachen Wassermenge bereitete Weinsäurelösung eingetragen, so dass die Säure noch stark vorwaltend bleibt, keinen krystallinischen Niederschlag veranlasst.

Natron-Kalk.

In der Form von Natron-Kalk, eines innigen Gemenges aus Natronhydrat und Kalk, wird das Natronhydrat als pyrochemisches Reagens zur Erkennung und Bestimmung des Stickstoffs (S. 304), zur Prüfung auf Ammoniak (S. 302) und Quecksilber benutzt. Man stellt das Präparat zu diesen Zwecken folgendermaassen dar: 2 Th. frisch gebrannten Kalks werden in einem eisernen Kessel mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei gelöscht, darauf 3 Th. Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. zugefügt und das Ganze unter Umrühren zur Trockene verdunstet. Die trockene Masse wird hierauf in einen hessischen Tiegel gefüllt, einige Zeit in schwachem Glühen erhalten, darauf zu ziemlich feinem Pulver zerrieben und in einem wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

2. Einfach-kohlensaures Natron.

$$NaO\,CO^2 = 53{,}2.$$

(*Natrum carbonicum, Carbonas natricus.*)

Kohlensaures Natron.

§ 286. Das **kohlensaure Natron** kommt im Handel in Gestalt einer mehr oder weniger weissen grobpulverigen oder krümeligen Masse (**calcinirte Soda**) und auch krystallisirt (**krystallisirte Soda**) vor. Die calcinirte Soda wird durch Einkochen der rohen Sodalauge bis über den Krystallisationspunkt hinaus oder auch bis zur vollständigen Trockenheit, die krystallisirte durch Krystallisirenlassen der bis zum Krystallisationspunkte eingedampften Lauge gewonnen.

Die calcinirte Soda des Handels enthält stets grössere oder geringere Mengen fremder Stoffe (Wasser, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Sand), welche deren Wirksamkeit als alkalische Substanz, somit auch deren Handelswerth mehr oder weniger erniedrigen. Es ist daher auch hier, wie bei der Pottasche, beim Einkauf und bei der Verwendung grösserer Mengen dieses Materials nothwendig, durch eine vorgängige Prüfung den wahren Gehalt an reinem kohlensauren Natron festzustellen. Dieses geschieht ganz in derselben Weise wie beim kohlensauren Kali, und zwar mit Anwendung derselben Probesäure. Weil aber das Aequivalent des kohlensauren Natrons (53,2) sich zu dem des kohlensauren Kali's (69,2) verhält wie 1 : 1,3, so muss das unter diesen Verhältnissen gefundene procentische Resultat mit 1,3 dividirt werden, um die diesem Resultat entsprechenden Procente an kohlensaurem Natron kennen zu lernen. Man habe z. B. um 100 Grane calcinirter Soda zu neutralisiren, 100 CC. von der Probesäure verbraucht, so würde diese Menge, welche beim kohlensauren Kali auch 100 % von diesem letzteren angezeigt hätte,

Alkalimetrische Prüfung der Soda.

bei kohlensaurem Natron nur $\frac{100}{1,3}$, d. h. 77 % anzeigen. Einem Aequiv. kohlensauren Natrons = 53,2 entspricht ein Aeq. Natron (Natriumoxyd) = 31,2. 31,2 durch 53,2 getheilt giebt 0,586. Man hat daher, um die, den in einer calcinirten Soda gefundenen Procenten an kohlensaurem Natron, entsprechende Menge an kohlensäurefreiem Natron kennen zu lernen, nur nöthig, die ersteren mit 0,586 zu multipliciren, denn 53,2 $\times$ 0,586 = 31,175.... Die entsprechende Menge Natronhydrat (NaOHO = 40,2) ergiebt sich durch Multiplication mit 0,7556, denn 53,2 $\times$ 0,7556 = 40,198.

Die krystallisirte Soda des Handels bildet grosse wasserklare Krystallmassen oder auch einzelne rhombische Krystalle, und ist, bis auf eine geringe Menge schwefelsaures Natron und Chlornatrium, welche von eingeschlossener oder aufgetrockneter Mutterlauge herrühren, rein. Die genannten Verunreinigungen werden fast vollständig entfernt, wenn man die Krystalle in der anderthalbfachen Menge destillirten oder auch Regenwassers löst, die Lösung filtrirt und in Porcellanschaalen an einen kalten Ort zum Krystallisiren hinstellt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird bis auf die Hälfte verdunstet und abermals krystallisiren gelassen. Die fremden Salze bleiben fast vollständig in der letzten Mutterlauge zurück. Damit aber diese letztere gleichzeitig nicht allzuviel von dem alkalischen Salze zurückhalte, ist es zweckmässig, die Operation nur Winterszeit vorzunehmen. Die gewonnenen Krystalle (*Natrum carbonicum depuratum*) werden in einem grossen Verdrängungstrichter abtropfen und darauf auf ausgespannter gebleichter Leinwand an der Luft vollends trocken werden gelassen. **Reinigung der käuflichen Soda.**

Vollkommen chemisch reines einfach-kohlensaures Natron erhält man am leichtesten durch mässiges Glühen von reinem zweifach-kohlensauren Natron in einem Silbertiegel.

Eigenschaften des krystallisirten kohlensauren Natrons. Das gewöhnliche krystallisirte kohlensaure Natron enthält auf 1 Aeq. kohlensaures Natron 10 Aeq. (62,85 %) Krystallwasser, verwittert in trockener lauwarmer Luft, zerfällt zu einem weissen Pulver, welches nur noch 40 % Wasser enthält und bei der Temperatur des kochenden Wassers endlich wasserleer wird. Dieses nimmt aber an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder Wasser auf. In der Wärme schmilzt das krystallisirte kohlensaure Natron in seinem Krystallwasser und setzt dabei einfach-gewässertes Salz ab. 100 Th. Wasser lösen vom krystallisirten Salze bei 14° C. 60,4, bei 36° 833, bei 104° (dem Siedepunkt der gesättigten Lösung) 445 Th. auf. Es zeigt sich daher auch hier eine ähnliche Erscheinung wie beim schwefelsauren Natron, welche ebenfalls daher rührt, dass in höherer Temperatur das 10 Aeq. Wasser haltende Salz in einfach-gewässertes sich umsetzt, das in heissem Wasser minder löslich ist als in kaltem.

In Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt alkalisch, neutralisirt die Säuren und sauren Salze und zerlegt alle Salze mit erdiger und schwermetallischer Basis.

Erkennung und Prüfung des kohlensauren Natrons.

Man erkennt das kohlensaure Natron in den verschiedenen Formen seines Vorkommens als solches leicht an der alkalischen Reaction, dem starken Aufbrausen beim Uebergiessen mit einer Säure und der gelben Farbe, welche es der Löthrohrflamme ertheilt. — Um die Reinheit zu ermitteln, übergiesst man 1 Drachme davon mit der vierfachen Menge reinen Wassers und erwärmt, — die Lösung muss vollständig und ohne Brausen vorsichgehen (Unterschied vom zweifach-kohlensauren Natron); man versetzt die Lösung behutsam mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, theilt dann in 2 Theile und prüft die eine Portion mit Silberlösung, die andere mit Barytlösung — es darf in dem einen und dem anderen Falle keine oder doch nur eine sehr schwache Trübung eintreten. Bei einem vollkommen chemisch reinen Salze tritt gar keine Reaction ein. — Zuweilen ist das kohlensaure Natron durch kleine Mengen von unterschwefeligsaurem Natron verunreinigt, die man leicht findet, wenn man die Auflösung desselben mit verdünnter reiner Salpetersäure übersättigt und dann sogleich etwas aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zufügt — bei Gegenwart auch der kleinsten Menge unterschwefeliger Säure scheidet sich nach längerer Zeit etwas braunschwarzes Schwefelsilber aus.

3. Zweifach-kohlensaures Natron.

$NaO\,HO\,2CO^2 = 84{,}2.$

(*Natrum carbonicum acidulum s. bicarbonicum, Bicarbonas natricus.*)

Zweifach-kohlensaures Natron.

§ 287. Das zweifach-kohlensaure Natron wird im Grossen bereitet, indem man natürliches oder künstlich erzeugtes Kohlensäuregas durch gröblich zerkleinertes krystallisirtes einfach-kohlensaures Natron absorbiren lässt, und kommt im Handel in Form von weissen krystallinischen Krusten oder formlosen krystallinischen Massen vor. Es kann aber auch in regelmässigen geschobenen vierseitigen Tafeln krystallisirt erhalten werden. Das Pulver ist blendend weiss. Es enthält in 100 Th. 37,10 Natron, 52,25 Kohlensäure, 10,65 Wasser, ist geruchlos, schmeckt milde alkalisch, verliert beim Glühen 36,8 % an Gewicht, nämlich alles Wasser und die Hälfte der Kohlensäure. Es bedarf gegen 13 Theile kaltes Wasser zur Auflösung; diese reagirt auf Pflanzenfarben nur schwach alkalisch, trübt nicht Bittersalzlösung, wohl aber die Auflösungen der übrigen erdigen und metallischen Salze. Eine verdünnte Auflösung von Quecksilberchlorid wird nicht gefällt oder nur schwach weiss getrübt, und nur sehr allmälig tritt eine röthliche Trübung ein (Unterschied von dem einfach- und anderthalbfach-kohlensauren Salze). Es erfordert nahe sein glei-

ches Gewicht (10,5 : 9,5) Weinsäure zur Neutralisation. Die trockene Mischung aus beiden in den eben genannten Verhältnissen giebt das sogenannte alkalische Brausepulver (*Pulvis aërophorus alcalinus*). Gewöhnlich wird jedoch das alkalische Salz in etwas grösseren Verhältnissen (3 : 2) angewandt.

Man erkennt das zweifach-kohlensaure Natron als solches zunächst an der gelben Farbe, welche es der Löthrohrflamme ertheilt, sodann an der erst beim Aufkochen unter starkem Aufbrausen erfolgenden Auflösung in 6 Th. kochenden Wassers und der hierdurch erhaltenen sehr alkalisch reagirenden Flüssigkeit, worin Weinsäure, im Uebermaasse zugesetzt, zwar sehr starkes Aufschäumen, aber keine Fällung veranlasst. — Die Reinheit giebt sich kund durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen, durch vollständige Auflöslichkeit in 15 Theilen Wasser zu einer Flüssigkeit, welche, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, weder Fällung noch Trübung erleidet, in verdünnter Quecksilberchloridlösung im Augenblicke des Eintröpfelns eine schwache weisse Trübung, welche erst nach längerer Zeit in das Röthliche übergeht, hervorruft, endlich nach der Uebersättigung mit Salpetersäure weder durch Baryt- noch durch Silberlösung getrübt wird. — Wenn das im Handel vorkommende Salz diesen Forderungen nicht entspricht, so geschieht die Reinigung folgendermaassen: Man zerreibt das Salz zu Pulver, rührt es mit dem gleichen Gewichte destillirten Wassers zum dünnsten Brei an, giesst diesen in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit Baumwolle lose verschlossen ist, lässt gut abtropfen und übergiesst so oft mit neuen Portionen kalten destillirten Wassers, bis die ablaufende Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden, weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Chlorbaryum getrübt wird.

Erkennung und Prüfung des zweifach-kohlensauren Natrons.

Reinigung des käuflichen zweifach-kohlensauren Natrons.

4. Schwefelsaures Natron.

$NaO\,SO^3 = 71{,}2$. $NaO\,SO^3\,10HO = 161{,}2$.

(Glaubersalz, *Natrum sulfuricum, Sulfas natricus, Sal mirabile Glauberi.*)

§ 288. Das schwefelsaure Natron kommt natürlich vor und wird auch in chemischen Fabriken bei vielen chemischen Operationen, besonders bei der Salzsäure- oder Salpetetersäurebereitung, als Nebenproduct gewonnen. Im Handel kommt es nur krystallisirt vor, und zwar in verschiedenem Zustande der Reinheit, je nachdem es ein-, zwei- und dreimal umkrystallisirt worden, daher die Bezeichnungen *Natrum sulfuricum depuratum, bis depuratum* und *ter depuratum s. purissimum.*

Schwefelsaures Natron.

Da auch das letztere Product aus chemischen Fabriken viel schöner und billiger bezogen werden kann, als es im Kleinen in pharmaceutischen Laboratorien sich herstellen lässt, so dürfte es für den Apotheker nicht zweckmässig sein, die Reinigung selbst

vorzunehmen. Vorkommenden Falles kann sie jedoch folgendermaassen und zwar am besten zür Winterszeit ausgeführt werden.

Reinigung des rohen schwefelsauren Natrons.

Man bringe in einem blanken eisernen Kessel eine beliebige, aber gewogene oder gemessene Menge Wassers zum Sieden, füge dazu dem Gewichte nach ebensoviel von dem zu reinigenden krystallinischen Salze hinzu und darauf soviel kohlensaures Natron, als zur Hervorbringung einer schwachen alkalischen Reaction erforderlich. Die Lösung wird filtrirt und das Filtrat in passenden irdenen Gefässen an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird bis auf die Hälfte verdunstet und nochmals krystallisiren gelassen. Die gesammten Krystalle werden auf ein ausgespanntes Seihetuch von gebleichter Leinwand gebracht, abtropfen gelassen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften des reinen schwefelsauren Natrons.

Das gewöhnlich mit dem Namen Glaubersalz (nach dem in der ersten Hälfte des siebzehnten Jahrhunderts lebenden deutschen Chemiker Glauber benannt) bezeichnete schwefelsaure Natron bildet mehr oder weniger grosse, wasserklare, gestreifte, säulenförmige Krystalle (zwei- und eingliedrig), welche 10 Aeq. Krystallwasser (56 %) enthalten, in trockener Luft leicht verwittern und endlich zu einem ganz wasserleeren Pulver zerfallen (*Natrum sulfuricum siccum*). 100 Th. Wasser lösen bei 0° 12 Th., bei 18° 48 Th., bei 25° 100 Th., bei 33° endlich 322,6 Th. auf. Wird die letztere Lösung über die angegebene Temperatur hinaus erhitzt, so verwandelt sich das zehnfach-gewässerte Salz in wasserleeres, welches in Wasser weniger löslich ist, daher zum Theile sich abscheidet. Dieselbe Ausscheidung von wasserleerem Salze findet statt, wenn das krystallisirte Salz durch gelindes Erwärmen geschmolzen wird. Unter gewissen Verhältnissen kann auch eine Verbindung mit 8 Aeq. Krystallwasser erhalten werden, welche vierseitige, mit 2 Flächen zugespitzte Säulen bildet. In Weingeist von 0,85 und darunter ist das Glaubersalz unlöslich; Weingeist von 0,872 löst, bei + 12 bis + 15° C. auf 1000 Th., nur 0,7 Th. davon auf, und 1000 Th. Weingeist von 0,905 lösen 3,8 Th. auf. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral und wird durch Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleisalze gefällt.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Das Glaubersalz ist als solches erkenntlich an seiner Löslichkeit in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche Reagenspapier nicht verändert, durch Weinsäurelösung und kohlensaures Natron keine Fällung erleidet, durch Chlorbaryumlösung aber selbst bei grösster Verdünnung eine reichliche weisse Trübung erfährt, welche durch Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet. Auch auf trockenem Wege vor dem Löthrohre kann es leicht erkannt werden, wenn man eine kleine Probe auf dem Platindraht in der innern Flamme erhitzt — es färbt die Flamme gelb und wird zu Schwefelnatrium reducirt (vgl. S. 95). Die Reinheit ergiebt sich hin-

reichend aus der vollkommenen Auflöslichkeit in reinem Wasser zu einer geruch- und farblosen neutralen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium und kohlensaures Natron keine Färbung oder Trübung erleidet und durch eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entweder gar nicht oder nur sehr unbedeutend getrübt wird.

§ 289. Das Carlsbader Salz (*Sal Thermarum Carolinarum*) wird in Karlsbad durch Verdunsten des Sprudelwassers durch die Wärme des abfliessenden Wassers selbst gewonnen. Die Verdampfung geschieht in kupfernen Kesseln; zuerst schlagen sich die wenig löslichen, nur durch die freie Kohlensäure aufgelöst erhaltenen Stoffe in Verbindung mit etwas schwefelsaurem Natron als Pfannenstein nieder, und aus der concentrirten Salzlauge krystallisirt endlich Glaubersalz mit einem geringen Antheil von kohlensaurem Natron und Kochsalz gemengt. Der grössere Theil dieser Salze bleibt in der Mutterlauge und wird mit dieser weggethan. Dasselbe geschieht mit dem Pfannenstein. Es ist daher irrig, wenn zuweilen angegeben wird, dass die Bestandtheile des Sprudelwassers auch Bestandtheile des Salzes sind, denn in solchem Falle könnte dieses mit Wasser nicht eine klare Auflösung geben, wie es wirklich der Fall ist. — Ein grosser Theil des im Handel vorkommenden Salzes wird künstlich bereitet durch Krystallisirenlassen einer filtrirten Auflösung von 8 Th. Glaubersalz, 1 Th. kohlensaurem Natron und $^1/_4$ Th. Kochsalz. Carlsbader Salz.

5. Phosphorsaures Natron.

$HO\,2NaO, cPO^5 = 143{,}4.\quad HO\,2NaO, cPO^5 + 24HO = 359{,}4.$

(*Natrum phosphoricum offic., Soda phosphorica, Sal mirabile perlatum.*)

§ 290. Das officinelle phosphorsaure Natron bereitet man am zweckmässigsten folgendermaassen: 12 Pf. gepulv. weissgebrannte Knochen (im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk, vgl. S. 140, bestehend) werden mit einer Mischung aus 10 Pf. englischer Schwefelsäure und 100 Pf. Wasser in einem irdenen oder hölzernen Gefässe unter öfterem Umrühren einige Tage digerirt, das Ganze hierauf in einen Spitzbeutel von gebleichter Leinwand gegossen und nach dem Abtropfen, welches man durch zuweiliges Schütteln des Beutels befördert, der Rückstand wieder mit Wasser angerührt und in den Spitzbeutel zurückgegeben. Die gesammte saure Flüssigkeit wird in einem blanken kupfernen Kessel bis auf den vierten Theil eingekocht, dann in einen irdenen Topf abgegossen, dazu schnell eine filtrirte Abkochung von 1 Unze Schwefel, 3 Unzen Aetznatronlauge und 16 Unzen Wasser eingerührt und darauf das Ganze durch 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit giesst man die klare Flüssigkeit behutsam in ein anderes irdenes Gefäss ab und bringt den aus Gyps, Schwefelkupfer und Schwefelarsen (von dem Ar- Phosphorsaures Natron.

Phosphorsaures Natron.

sengehalt der rohen Schwefelsäure herrührend) bestehenden Niederschlag auf ein Filtrum. wobei man ihn zuletzt mit etwas Schwefelwasserstoffwasser aussüssen kann. In die saure Flüssigkeit wird nun eine concentrirte heisse Auflösung von kohlensaurem Natron unter Umrühren eingetragen, so lange als noch Aufbrausen stattfindet oder bis die Mischung eine merklich alkalische Reaction zeigt (man wird 18—20 Pfund krystallisirtes Salz bedürfen), darauf das Ganze in einen eisernen Kessel gegossen, aufgekocht und siedend heiss filtrirt. Der auf dem Seihetuche befindliche Rückstand wird mit heissem Wasser ausgesüsst. Setzt die Flüssigkeit beim Erkalten noch keine Krystalle ab, so muss sie in den wohlgereinigten Kessel zurückgegeben und abermals eingekocht werden, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten Krystalle absetzt, worauf sie abermals heiss filtrirt und das Filtrat in Porcellanschaalen zum Krystallisiren hingestellt wird. Die Mutterlauge wird von Neuem concentrirt, die daraus beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle aber, so wie die nächstfolgenden zusammen von Neuem in der doppelten Menge heissen destillirten Wassers gelöst und durch Umkrystallisation vom eingemengten schwefelsauren Natron gereinigt. Sämmtliche Krystalle werden dann in einem Seihetuche von gebleichter Leinwand gesammelt, in einem Spahnsieb ausgebreitet an der Luft getrocknet und an einem nicht allzutrockenen Orte aufbewahrt, da sie sonst leicht verwittern. Sie werden etwas mehr betragen, als man kohlensaures Salz verbraucht hat. (Der bei der Neutralisation der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag besteht im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk, welcher in der sauren Flüssigkeit gelöst war. Man lässt ihn trocken werden und bewahrt denselben bis zur nächsten Operation auf.)

Dessen Eigenschaften.

Das also gewonnene phosphorsaure Natron bildet, wenn es unter den gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. bei einer Temperatur unter + 31°, krystallisirt ist, farb- und geruchlose, durchsichtige, geschobene, vierseitige Säulen (2- und 1gliedrig); es ist, wie aus der obigen Zusammensetzungsformel hervorgeht, dreibasisch-phosphorsaures Natron, worin $\frac{1}{3}$ der Base durch Wasser vertreten wird, enthält folglich in 100 Th. 17,40 Natron, 2,50 basisches Wasser, 20,00 Phosphorsäure und 60,10 Krystallwasser. In trockener warmer Luft verwittert es leicht, dabei 25 % Wasser (= 10 Aequiv.) verlierend; bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur verliert es allmälig alles Krystallwasser. In der Glühhitze entweicht auch das basische Wasser und es wird in das nächstfolgende Salz (S. 445) übergeführt. Es ist in weniger als 2 Th. kochenden, in 4 Th. kalten Wassers löslich, nicht in Weingeist. Die Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt kühlend-salzig, reagirt gegen Pflanzenfarben alkalisch, absorbirt reichlich Kohlensäuregas, wird durch erdige und metallische Salze getrübt. Bei einer Temperatur nicht unterhalb

+ 33° verdunstet, liefert sie Krystalle, welche nur 14 Aequiv. Krystallwasser enthalten und an der Luft nicht verwittern, aber undurchsichtig werden.

Man erkennt das officinelle phosphorsaure Natron an der Krystallform, dem eigelben Niederschlage, welchen es in Silberlösung verursacht, endlich daran, dass es beim Erhitzen auf dem Oehre eines Platindrahtes über der Weingeistlampe zunächst in seinem Krystallwasser, endlich zu einer durchsichtigen Perle schmilzt, welche beim Erkalten milchweiss wird, und nun in Wasser gelöst in Silberlösung eine weisse Trübung hervorruft. — Um die gute Beschaffenheit zu erproben, löst man etwa 10 Gr. davon in einer Unze Wasser auf, setzt dazu ungefähr 20 Tropfen reine Salpetersäure, theilt dann die Mischung in zwei Theile und fügt zu dem einen einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds, zu dem andern salpetersauren Baryts — es darf keine oder doch nur eine sehr schwache Trübung eintreten, gegenfalls ist mehr schwefelsaures Natron oder Chlornatrium vorhanden, als zulässig. Die Prüfung auf Arsen geschieht am schnellsten mittelst blanken Kupfers. Man löst zu diesem Behufe 10 Gr. in wenigem Wasser, setzt dazu dem Volum nach eben so viel reine Chlorwasserstoffsäure, steckt einen blanken Kupferstreifen in die Mischung und erwärmt — das Kupfer darf seinen Glanz und seine Farbe nicht verändern. Eine dunkele schwarzgraue Färbung würde auf die Gegenwart von Arsen in dem Präparate hinweisen. **Erkennung und Prüfung des phosphorsauren Natrons.**

§ 291. Pyrophosphorsaures Natron. Verwittertes officinelles phosphorsaures Natron längere Zeit auf 240° C., oder kurze Zeit bei schwacher Rothglühhitze erhitzt, verliert mit allem noch vorhandenen Krystallisationswasser auch das basische Wasser und wird dadurch in ein Salz mit ganz anderen Eigenschaften verwandelt, welches gewöhnlich pyrophosphorsaures oder auch zweibasisches b-phosphorsaures Natron genannt wird. Die Erhitzung kann in einem irdenen Tiegel oder auch in einer eisernen Kelle vorgenommen werden und wird so lange unterhalten, bis eine herausgenommene kleine Probe, in Wasser gelöst und in verdünnte Silberlösung getröpfelt, keinen gelben, sondern einen rein weissen Niederschlag veranlasst. Um das neue Salz krystallisirt zu erhalten, löst man die geglühte Masse in der zehnfachen Menge heissen Wassers auf, filtrirt, giesst das Filtrat in eine Porcellanschaale und stellt diese zum Krystallisiren bei Seite. Nach 24 Stunden wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, durch Verdunsten concentrirt und abermals krystallisiren gelassen. Die Krystalle bilden 2- und 1gliedrige Säulen oder auch zusammengehäufte, zarte, rhombische Tafeln, der Formel $2NaO,bPO^5 + 10HO$ entsprechend zusammengesetzt; sie verwittern nicht, lösen sich in 15 Th. kaltem Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch, veranlasst in Silberlösung einen weissen **Pyrophosphorsaures Natron.**

Niederschlag ($2AgO, bPO^5$). Auch in den Lösungen der übrigen Metall- und Erdsalze werden dadurch Niederschläge hervorgebracht, welche von den entsprechenden, durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron veranlassten Niederschlägen wesentlich darin sich unterscheiden, dass sie mehrentheils in einem Ueberschusse von der Lösung des pyrophosphorsauren Natrons löslich sind (vergl. § 362).

6. Salpetersaures Natron.

$NaONO^5 = 85,2$.

(Natronsalpeter, Cubischer Salpeter, *Natrum nitricum, Nitras natricus, Nitrum cubicum s. rhomboidale.*)

Rohes salpetersaures Natron.

§ 292. Das salpetersaure Natron kommt im Districte Atakama in Peru in grosser Menge in mit Thon bedeckten Lagern von wechselnder Dicke vor und wird von hier aus unter dem Namen Chile- oder Chilisalpeter, Südseesalpeter in den Handel gebracht. Dieses Rohproduct enthält aber stets grössere oder geringere Mengen fremder Einmengungen.

Hofstetter fand darin:

Salpetersaures Natron	94,30
- Kali	0,40
- Magnesia	0,86
Chlornatrium	2,00
Schwefelsaures Kali	0,24
Feuchtigkeit	2,00
Unlösliche Theile	0,20

Dessen Reinigung.

Die Reinigung geschieht am besten zur Winterszeit. Zu diesem Behufe bringt man in einem blanken eisernen Kessel 3 Th. gemeines Wasser zum Sieden, schüttet 2 Th. rohes Salz hinzu, darauf nach geschehener Lösung soviel kohlensaures Natron, als gerade erforderlich, um der Flüssigkeit eine schwache alkalische Reaction zu ertheilen, und filtrirt. Das Filtrat wird in den wohlgereinigten Kessel zurückgegeben und bis zur Bildung einer Salzhaut eingekocht. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, trägt man den Kessel in's Freie, lässt den Inhalt unter stetem Umrühren bis zur Temperatur der umgebenden Luft erkalten und giesst endlich das Ganze in einen irdenen Napf ab, welchen man noch durch 24 Stunden in derselben Temperatur bei Seite stellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Krystallmehl abgegossen, dieses in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose durch etwas Baumwolle verschlossen worden, gebracht und vollständig abtropfen gelassen. Sobald dieses geschehen, drückt man die Masse fest, bedeckt sie mit einer runden Scheibe Filtrirpapiers mit aufstehenden Rändern und giesst zu wiederholten Malen etwas von einer gesättigten Auflösung von reinem salpetersauren Natron auf, wodurch allmälig alle unreine Mutterlauge verdrängt wird. Durch Auflösen des

also gereinigten Krystallmehls in etwas mehr als der gleichen Menge heissen Wassers, Filtriren und langsames Erkaltenlassen des Filtrats in Schaalen von Porcellan kann es in grossen Krystallen krystallisirt erhalten werden. — Die kochsalzhaltige Mutterlauge kann bei der Darstellung von salpetersaurem Baryt verwerthet werden.

Eigenschaften des salpetersauren Natrons.

Das salpetersaure Natron krystallisirt in farblosen, wasserleeren, stumpfen Rhomboëdern (3- und 3gliedrig), welche in 100 Th. 36,47 Natron und 63,53 Salpetersäure enthalten, schmeckt kühlend, etwas bitterer als Kalisalpeter, verpufft auf glühenden Kohlen langsamer und mit orangegelber Farbe, wird in feuchter Luft nass, ist in Wasser sehr löslich. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, neutral, wird durch kein Reagens getrübt. Die bei $18\frac{3}{4}$ ° C. gesättigte Lösung besitzt ein spec. Gew. = 1,3769 und enthält 46,81 % Salz gelöst. Der Siedepunkt der siedend heiss gesättigten Lösung ist 121° C., sie enthält sehr nahe 70 % Salz.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das salpetersaure Natron als solches an der Krystallform und dem Verpuffen auf glühenden Kohlen, wobei die Flamme orangegelb gefärbt erscheint. Die genügende Reinheit ergiebt sich aus der rein weissen Farbe, der vollkommenen Auflöslichkeit in 4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch Auflösungen von kohlensaurem Natron, salpetersaurem Bleioxyd und ebenso durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Veränderungen erleidet.

7. Chlorsaures Natron.

$NaO\,ClO^5 = 106{,}46$.

(*Natrum chloricum, Chloras natricus.*)

Chlorsaures Natron.

§ 293. In ähnlicher Weise, wie chlorsaures Kali durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf Natron, kann das chlorsaure Natron nicht gewonnen werden, weil es von dem in diesem Falle gleichzeitig entstehenden Chlornatrium nicht getrennt werden kann, da beide fast gleiche Löslichkeit besitzen. Man muss einen Umweg einschlagen und befolgt zu diesem Zwecke am besten das zuerst von Hopfer de l'Orme empfohlene Verfahren. 10 Th. Weinsäure werden in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst, darauf zu dieser Lösung von einer ebenfalls heissen Auflösung von reinem krystallisirten kohlensauren Natron in gleichviel Wasser so lange zugesetzt, bis alle Säure neutralisirt ist (man wird ungefähr 18—19 Th. vom Natronsalz bedürfen), endlich zu der neutralen Flüssigkeit noch 10 Th. gelöste Weinsäure zugefügt. Die so erhaltene Lösung von 2fach-weinsaurem Natron wird nun siedend heiss mit einer bereitstehenden concentrirten siedend heissen Lösung von 16 Th. chlorsaurem Kali vermischt und das Ganze durch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser

Chlorsaures Natron.

Zeit wird das Ganze in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen ist, gegeben, abtropfen gelassen, der zurückgebliebene Weinstein durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser ausgesüsst und die abgeflossene Flüssigkeit endlich soweit verdunstet, bis der Rückstand im Ganzen etwa nur noch das Doppelte von dem aufgewandten chlorsauren Kali beträgt. Man lässt abermals erkalten, trennt die Flüssigkeit von einer geringen Menge abgeschiedenen Weinsteins, fügt kohlensaures Natron bis zur schwachen alkalischen Reaction zu und lässt endlich an einem mässig warmen Orte allmälig verdunsten und krystallisiren. — Auf den in dem Verdrängungstrichter zurückgebliebenen fein krystallisirten Weinstein wird, behufs vollständiger Entfernung allen chlorsauren Salzes, zu wiederholten Malen destillirtes Wasser aufgegosssen, bis eine Probe der abfliessenden Flüssigkeit mit unverdünnter Chlorwasserstoffsäure keine gelbe Färbung weiter erleidet. Er wird dann in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet getrocknet und als reinster Weinstein aufbewahrt.

Dessen Eigenschaften

Das chlorsaure Natron krystallisirt in wasserleeren farblosen, oft tafelförmig verkürzten Würfeln mit Tetraëder- und Dodekaëderflächen, enthält in 100 Th. 29,1 Natron und 70,9 Chlorsäure, ist in Wasser sehr und auch in schwachem Weingeist löslich. Die Auflösung schmeckt kühlend salzig, ist farb- und geruchlos, neutral, wirkt weder farb- noch geruchzerstörend und wird durch kein Reagens getrübt, durch Chlorwasserstoffsäure gelb gefärbt unter Entwickelung eines grünlich-gelben Gases von starkem chlorähnlichen Geruch.

und Erkennung.

Man erkennt das chlorsaure Natron als solches an der Krystallform, dem Funkensprühen beim Aufstreuen auf glühende Kohle, der dabei auftretenden orangegelben Färbung der Flamme, ebenso an der vollständigen Auflöslichkeit in 3 Th. Wasser und der oben erwähnten gelben Färbung dieser Auflösung beim Zufügen von unverdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure.

Chlornatron.

§ 294. Chlornatron. Mit dem chlorsauren Natron und mit dem Chlornatrium (vergl. § 298) ist das sogenannte Chlornatron (*Natrum chloratum*) nicht zu verwechseln, welches man in flüssiger Form erhält, entweder durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in 10 Th. Wasser bis zur beginnenden gelblichen Färbung, oder durch Fällung einer mittelst der zehnfachen Wassermenge bereiteten Chlorkalklösung (vergl. § 319) durch eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron. Diese Flüssigkeit, gewöhnlich *Liqueur de Labarraque* genannt, enthält im Wesentlichen Chlornatrium und unterchlorigsaures Natron. Letzteres ist der Träger der bleichenden, geruchzerstörenden und fäulnisshemmenden Wirksamkeit, um derentwillen das Mittel in der Haushaltung, in der

Technik und in der Medicin angewandt wird. Es kommt in dieser Beziehung mit der Javelle'schen Lauge (*Eau de Javelle*) überein, welche in ähnlicher Weise mit Anwendung von kohlensaurem Kali bereitet wird.

Beide Flüssigkeiten, die Chlornatron- und die Chlorkaliflüssigkeit, sind in Betreff ihres wesentlich wirksamen Gemengtheils, des unterchlorigsauren Salzes, leicht zu erkennen und von einer Lösung des chlorsauren Natrons oder chlorsauren Kali's zu unterscheiden, sowohl am Geruche und der bleichenden Wirkung auf Lackmuspapier, als auch an der gelben Färbung und augenblicklichen Entwickelung von Chlor beim Zusatz von wenig stark verdünnter Salzsäure. Der quantitative Gehalt an wirksamem Chlor kann in ähnlicher Weise wie beim Chlorkalk (vgl. § 39) ermittelt werden. *Eau de Javelle.*

8. Officinelles borsaures Natron.

$NaO\,2BO^3\,10HO = 191$.

(Borax, *Natrum biboricum*, *Biboras natricus*, *Borax*.)

§ 295. Der Borax wurde in früherer Zeit fast ausschliesslich aus dem über Ostindien in den Handel kommenden natürlichen Borax (Tinkal) durch einen Reinigungsprocess gewonnen. Gegenwärtig wird aber der meiste Borax durch Neutralisation der Borsäure aus den Lagunen Toscana's (vgl. S. 152) mit kohlensaurem Natron dargestellt, und kommt in dem Handel in farb- und geruchlosen, schiefen, rechtwinkeligen Säulen (2- und 1gliedrig) oder deren Bruchstücken vor, welche oberflächlich etwas verwittert sind, daher mehlig-weiss erscheinen. Die Krystalle enthalten in 100 Th. 21,37 Natron, 47,81 Borsäure und 30,82 Wasser. Sie sind in 2 Th. kochendem, 12 Th. kaltem Wasser (nach Michel und Kraft in 25½ Th. Wasser von 15° C. zu einer Flüssigkeit, deren spec. Gewicht 1,0199 beträgt), nicht in Weingeist löslich. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, bräunt Curcumapapier, färbt Veilchensaft grün und bringt in den Auflösungen der meisten Salze, welche andere Basen als Natron, Kali und Ammoniumoxyd enthalten, Niederschläge von schwerlöslichen borsauren Salzen hervor, deren Gehalt an Borsäure je nach der geringeren oder grösseren Verdünnung der Lösungen schwankt. Gegen Auflösungen gewisser Metalle (z. B. Gold, Silber und Quecksilber) verhält sich eine verdünnte Boraxlösung fast wie die Auflösung eines säurefreien Alkali's und fällt das Metall im oxydirten säurefreien Zustande nieder. Ausserdem besitzt Borax noch die besondere Eigenthümlichkeit, den Schleim vom arabischen Gummi, isländischen Moos, Salep beträchtlich zu verdicken. So sind schon 2—3 Gran Borax hinreichend, 1 Loth Gummischleim in eine elastische, an den Fingern nicht klebende Masse zu verwandeln. Ein Zusatz von Zucker oder Honig hebt Borax.

Borax. diese Wirkung auf. — Lässt man eine heiss bereitete Auflösung von Borax bei einer Temperatur über + 30° krystallisiren, so schiesst er in oktaëdrischen Krystallen an, welche nur 5 Aeq. oder 31 % Wasser enthalten.

In der Hitze bläht sich der Borax stark auf und verwandelt sich in eine weisse lockere Masse (gebrannter Borax), in stärkerer Hitze schmilzt er zu einem farblosen, sehr zäh-flüssigen Glase. Dieser hat die Eigenschaft, beim Schmelzen viele Metalloxyde aufzulösen und zwar meist unter eigenthümlicher Färbung, daher auch die Anwendung des Boraxes bei Löthrohrprüfungen und beim Löthen von Gold, Silber und Eisen.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt den Borax als solchen leicht an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platindraht vor dem Löthrohre: er bläht sich auf, krümmt und windet sich mannigfaltig und schmilzt endlich zu einer durchsichtigen Perle. Im gepulverten Zustande mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, dann mit Weingeist übergossen, ertheilt er diesem die Eigenschaft, mit schön grüner Elamme zu brennen.

Man ermittelt die Reinheit mittelst Schwefelwasserstoffwassers, kohlensauren Natrons und salpetersauren Baryts. Man vermischt zu diesem Behufe etwas von der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Trübung eintreten — gegenfalls enthält das Salz metallische Einmengungen. — Man fügt zu einer kleinen Probe von der Auflösung etwas aufgelöstes kohlensaures Natron — die Mischung muss klar bleiben — gegenfalls sind Salze mit erdiger Basis eingemengt. — Man verdünnt eine kleine Probe von der Lösung in einem Probirglase mit vielem Wasser und fügt dann etwas aufgelösten salpetersauren Baryt zu — die Mischung muss ungetrübt bleiben — das Gegentheil würde auf phosphorsaure oder schwefelsaure Salze hinweisen und zwar auf letztere, wenn die Trübung beim Zusatz von freier Salpetersäure nicht verschwindet.

9. Essigsaures Natron.

($NaOAcO^3 = 53{,}2$ und $NaOAcO^3 6HO = 136{,}2$).

(*Natrum aceticum, Acetas natricus, Terra foliata Tartari crystallisata.*)

Essigsaures Natron. § 296. Das zur unmittelbaren arzneilichen Anwendung bestimmte essigsaure Natron wird in pharmaceutischen Laboratorien am zweckmässigsten durch Neutralisation von verdünnter Essigsäure oder concentrirtem Essig mit re nem kohlensauren Natron, Verdunsten und Krystallisirenlassen gewonnen. Zur Darstellung essigsaurer Präparate, als des concentrirten Essigs, der stärksten Essigsäure und des Essigäthers, kann man das im Handel vorkommende Salz (Rothsalz, wegen seiner Anwendung zur Bereitung der sogenannten Rothbeize) verwenden, nachdem man sich durch eine vorgängige Prüfung überzeugt hat, dass es nicht

durch allzuviel Chlornatrium oder schwefelsaures Natron verunreinigt ist.

Essigsaures Natron.

Das krystallisirte essigsaure Natron bildet farb- und geruchlose, spiessige oder säulenförmige Krystalle (2- und 1gliedrig), welche in 100 Th. 22,87 Natron, 37,64 Essigsäure und 39,49 Wasser enthalten, in trockener warmer Luft verwittern, bei 100° schmelzen und allmälig alles Wasser verlieren. Das wasserleere Salz ist weiss, kommt bei 250° in feurigen Fluss, zersetzt sich erst bei 315°. Die Krystalle sind in 2—3 Th. kalten Wassers, in der Hälfte kochenden Wassers und auch in Weingeist löslich. Die Auflösung ist neutral, farb- und geruchlos, wird durch Eisenchloridlösung geröthet.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das essigsaure Natron als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech und gegen Eisenchloridlösung. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, verkohlt endlich unter Zurücklassung eines alkalischen Rückstandes, welcher die Löthrohrflamme gelb färbt. Das Verhalten gegen Eisenchloridlösung ist oben angegeben. Die gute Beschaffenheit wird erkannt an der vollkommenen Auflöslichkeit in 3 Th. Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser weder gefärbt noch gefällt wird, und auch nach vorgängigem Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure durch Silber- und Barytlösung entweder gar keine oder doch nur eine unbedeutende Trübung erfährt.

Werthbestimmung des käuflichen essigsauren Natrons.

Das essigsaure Natron des Handels, das sogenannte Rothsalz, besitzt diese Reinheit allerdings nicht und kann wohl zuweilen mehrere Procente salzsaures und schwefelsaures Natron enthalten. Den Gehalt an ersterem Salze, der schädlichsten Verunreinigung, ermittelt man quantitativ am besten mittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wovon man zu der mit etwas Salpetersäure versetzten und erwärmten Lösung einer abgewogenen Menge (etwa 50 Gr.) des fraglichen Salzes in der 20fachen Menge Wasser zufügt, so lange als dadurch noch eine Trübung bewirkt wird. 100 Gr. einer Silberlösung, welche in 100 Th. $6\frac{1}{3}$ Gr. Silbersalz enthält, entsprechen 2,1754 Gr. Chlornatrium. Nun ist $\frac{100}{2,1754} = 46,42$, folglich erhält man durch Division der in Granen ausgedrückten Menge von der verbrauchten Silberlösung mit 46,42 die dieser letzteren entsprechende Menge Kochsalz. Angenommen also, man habe zur Ausfällung von 50 Gr. des fraglichen Salzes 47 Gr. von der Silberlösung verbraucht, so ist hierdurch 1 Gr. oder 2 % Chlornatrium angezeigt, denn $\frac{47}{46,42} = 1 \ldots$ Den absoluten Gehalt eines rohen essigsauren Natrons an essigsaurem Natron erfährt man übrigens leicht, wenn man eine gewogene Menge von dem Salze durch Glühen in einer

eisernen Schaale vollständig zersetzt, den Glührückstand in Wasser löst, die Lösung filtrirt und mittelst einer titrirten Lösung von Kleesäure den Gehalt der ersteren an kohlensaurem Natron bestimmt (vergl. S. 438). 53,2 kohlensaures Natron = 136,2 krystallisirtem essigsauren Natron, folglich $\frac{136,2}{53,2} = 2,56$, d. h. jedwede Menge gewonnenen kohlensauren Natrons giebt mit 2,56 multiplicirt als Product die entsprechende Menge krystallisirten essigsauren Natrons.

10. Saures weinsaures Natron.

$NaO HO, C^8H^4O^{10} 2HO = 190,2.$

(*Natrum bitartaricum, Tartras hydrico-natricus.*)

Saures weinsaures Natron. § 297. Das saure weinsaure Natron ist in neuerer Zeit anstatt des sauren weinsauren Kali's, vor dem es in arzneilicher Beziehung viele Vorzüge hat, in Anwendung gekommen. Um es zu gewinnen, bereitet man eine Lösung von 2 Pfund Weinsäure in 5 Pfund heissem Wasser, filtrirt die Lösung durch weisses Fliesspapier, süsst das Filter mit etwas Wasser aus, theilt das vermischte Filtrat in zwei gleiche Portionen, neutralisirt die eine mit kohlensaurem Natron und mischt zu dieser neutralen Flüssigkeit die andere Portion hinzu. Nach 24 Stunden giesst man die breiig gewordene Mischung auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt abtropfen und presst darauf das auf dem Tuche zurückgebliebene Salz in einer Presse mit zinnernen Pressschaalen wohl aus. Man breitet es dann in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier aus und lässt trocken werden. Die Mutterlaugen werden durch Verdunstenlassen bis zur Salzhaut concentrirt, darauf an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt und mit den gewonnenen Krystallen wie im Vorhergenden verfahren. Die letzte, etwas gefärbte Mutterlauge wird weggegeben oder, wenn man die darin noch enthaltene Weinsäure nicht verlieren will, mit einer heissen Lösung von einer angemessenen Menge schwefelsauren Kali's versetzt, wodurch noch eine kleine Quantität reinen sauren weinsauren Kali's gewonnen wird.

Dessen Eigenschaften. Das also bereitete saure weinsaure Natron bildet ein aus feinen Krystallnadeln bestehendes krystallinisches weisses Pulver, enthält in 100 Th. 16,40 Natron, 70 Weinsäure und 13,60 Wasser, schmeckt stark sauer, löst sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser auf, und ist in Folge dieser grösseren Löslichkeit in arzneilicher Beziehung dem sauren weinsauren Kali weit vorzuziehen, eignet sich auch besser als die Weinsäure zu sogenannten Brausepulvern, und zwar in dem Verhältnisse von 2 Th. desselben auf 1 Th. zweifach-kohlensaures Natron.

Man erkennt das saure weinsaure Natron als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech, gegen Wasser und essigsaure Kaliflüssigkeit. Auf Platinblech erhitzt, verkohlt es und hinterlässt einen stark alkalischen Rückstand, welcher die darüber gerichtete Löthrohrflamme gelb färbt. Mit 12—15 Th. Wasser erwärmt, giebt es eine Auflösung, welche beim Erkalten nichts absetzt, beim Vermischen mit essigsaurer Kaliflüssigkeit dagegen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag liefert. Erkennung und Prüfung des sauren weinsauren Natrons.

Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in der 15fachen Menge heissen Wassers zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit, woraus beim Erkalten nichts niederfällt, und welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Baryt und Silbersalzlösung nicht verändert wird.

11. Chlornatrium.

$NaCl = 58{,}7.$

(Kochsalz, salzsaures Natron, *Chloretum natricum, Natrium chloratum, Sal commune s. culinare.*)

§ 298. Das Chlornatrium kommt in grosser Menge natürlich vor und wird je nach seinem Ursprunge Steinsalz (*Sal Gemmae*), Seesalz (*Sal marinum*), Soolsalz (*Sal Muriae*) genannt. Im reinsten Zustande besteht es in 100 Th. aus 40 Natrium und 60 Chlor, und ist demnach, streng genommen, kein Salz, sondern eine binäre Verbindung aus zwei Elementen. Die für dasselbe auch übliche Benennung: salzsaures Natron, ist davon hergenommen, dass es in Berührung mit einer wasserhaltigen starken Säure (z. B. Schwefelsäure) wirklich in Salzsäure (Chlorwasserstoff) und Natron zerfällt, was aber nur unter gleichzeitiger Wasserzersetzung geschehen kann. Chlornatrium.

Das im Handel vorkommende Kochsalz ist fast immer mehr oder weniger durch geringe Mengen fremder Salze (Chlorkalium, schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk, salzsaure Magnesia) verunreinigt; das weisse Soolsalz enthält am wenigsten von diesen Beimischungen, noch weniger das in farblosen, durchsichtigen Würfeln vorkommende Steinsalz, daher man dieses letztere auswählen muss, wo es sich um die Anwendung chemisch-reinen Chlornatriums handelt. Das Chlornatrium ist in kaltem und heissem Wasser fast gleich löslich (100 Th. Wasser von 0° lösen 36 Th., 100 Th. Wasser von + 100° nehmen 39 Th. auf), daher man es nicht wie bei den meisten andern Salzen durch Abkühlenlassen der in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt erhalten kann, sondern nur durch langsames Verdunsten, wo es sich dann auf der Oberfläche in Gestalt von Würfeln, Oktaëdern, hohlen vierseitigen Pyramiden, auch wohl treppenförmigen Krystallen, von an einander gereihten kleinen Würfeln gebildet, abscheidet. Diese Krystalle enthalten kein chemisch-gebundenes

Eigenschaften des Chlornatriums.

Wasser. Lässt man aber eine gesättigte Kochsalzlösung in niederer, — 10° nicht übersteigender Temperatur stehen, so schiessen daraus grosse 6seitige Tafeln an, welche nach Fuchs 6, nach Mitscherlich 4 Aequiv. Krystallwasser enthalten. Ueber — 10° werden dieselben zersetzt, das Wasser scheidet sich aus und es entsteht ein Haufwerk kleiner Würfel. In Weingeist ist das Chlornatrium wenig löslich; von 96procentigem Weingeist bedarf es in der Kälte gegen 600 Theile, von 75procentigem 107 Theile zur Lösung. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist das Chlornatrium fast vollständig unlöslich, daher es auch aus einer gesättigten wässerigen Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung im Zustande eines blendendweissen feinen krystallinischen Pulvers ausgefällt werden kann. Die anhängende Salzsäure lässt sich dann durch Verdrängung mittelst einer wässerigen Lösung von reinem Chlornatrium entfernen.

Die wässerige Kochsalzlösung ist vollkommen neutral und wird durch alle Salze zerlegt, deren metallische Basis mit Chlor eine unlösliche oder wenig lösliche Verbindung eingeht, so durch Silber-, Wismuth- und Bleioxydsalze und ebenso durch Quecksilberoxydulsalze. — Eine bei + 14° gesättigte wässerige Kochsalzlösung, welche 26,27 % Salz (auf 100 Wasser 36 Salz) enthält, hat bei solcher Temperatur ein spec. Gewicht = 1,205; 1000 Cub.-Centimeter davon enthalten 318,4 Grmm. Salz.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Kochsalz leicht an seiner Eigenschaft, beim Aufstreuen auf glühende Kohlen ein Geräusch von sich zu geben, wobei es umhergeworfen wird; man nennt dieses Verhalten Verknistern oder Decrepitiren; es rührt daher, dass zwischen den einzelnen Kryställchen Feuchtigkeit sich eingeschlossen findet, welche beim Erwärmen in Dampf sich verwandelt, wodurch die Theilchen auseinandergetrieben werden. Die Löthrohrflamme wird dadurch orangegelb gefärbt (Unterschied vom Chlorkalium). Die Lösung im Wasser wird auch bei grössester Verdünnung durch Silberlösung weiss getrübt; die Trübung wird durch Salpetersäure nicht aufgehoben, wohl aber sogleich durch Aetzammoniak. — Die Reinheit des Kochsalzes ergiebt sich aus dessen Trockensein, rein weisser Farbe und vollständiger Löslichkeit in 3 Theilen reinen Wassers zu einer wasserhellen neutralen Flüssigkeit, welche durch kohlensaures Natron und Barytsalzlösung gar nicht, oder doch nur sehr unbedeutend getrübt wird, und beim Vermischen mit der doppelten Menge guten Schwefelwasserstoffwassers nicht die mindeste Veränderung erleidet. Fügt man zu etwas von der wässerigen Lösung in einem Probircylinder einen Tropfen reiner Salzsäure, darauf einige Tropfen aufgelösten Chlorkalks, endlich etwas Chloroform und schüttelt — so muss nach kurzer Zeit das Chloroform vollkommen farblos zu unterst sich ansammeln.

12. Iodnatrium.

NaI = 150,2.

(*Natrium iodatum, Iodetum natricum.*)

§ 299. Das **Iodnatrium** kann in ähnlicher Weise wie das Iodkalium durch Zersetzung einer Lösung von Eiseniodür mittelst kohlensauren Natrons bereitet werden und bildet auch wie dieses wasserfreie würfelige Krystalle, wenn die Lösung bei einer Temperatur über + 10° krystallisiren gelassen wird. Es verträgt aber keine Glühhitze und geht beim Schmelzen unter Verlust von Iod und Aufnahme von Sauerstoff und Feuchtigkeit theilweis in Natron über. Sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch die Luft allmälig zersetzt; es färbt sich röthlich, indem kohlensaures Natron entsteht und Iod frei wird. Es ist in Wasser und Weingeist sehr löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Aeq. Krystallwasser in Krystallen, welche in der Gestalt mit den entsprechenden Chlornatriumkrystallen übereinstimmen und durch Anziehung von Feuchtigkeit sehr leicht zerfliessen. Wegen der hierdurch bedingten Schwierigkeit, kleine Mengen mit Genauigkeit zu dosiren, wird in den pharmaceutischen Laboratorien die Lösung gewöhnlich zur Trockne verdunstet, das Präparat folglich in Form eines trockenen Salzpulvers vorräthig gehalten. Wegen seiner leichteren Zersetzbarkeit ist das Iodnatrium arzneilich viel wirksamer als das Iodkalium. Iodnatrium.

Man erkennt das Iodnatrium als solches an der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser zu einer Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit der vierfachen Menge stärksten Weingeistes nicht getrübt wird, und wovon eine äusserst kleine Menge zu Wasser und Chloroform zugefügt beim Zusatz eines Tropfens rauchender rother Salpetersäure Iod abscheidet, welches vom Chloroform mit prachtvoller carmoisinrother Farbe aufgenommen wird. Die Reinheit ergiebt sich aus der eben erwähnten vollständigen Löslichkeit in Weingeist (eine Trübung würde auf fremde, in Weingeist unlösliche oder wenig lösliche Salze hinweisen), und dass beim Zusatz von Platinchloridflüssigkeit zu etwas von der weingeistigen Lösung zwar eine tiefbraunrothe Färbung, aber augenblicklich kein krystallinischer Niederschlag (Unterschied vom Iodkalium) entsteht. Dessen Erkennung und Prüfung.

17. Lithium.

Li = 6,5.

§ 300. Das **Lithium** macht im oxydirten Zustande (Lithiumoxyd oder Lithion) einen sparsamen Bestandtheil mancher Gesteine (daher der Name, von λίϑος, Stein) aus, als des Petalits, Spodumens, Lepidoliths u. a., Lithium.

Lithium. worin es als kieselsaure Verbindung enthalten ist, des Triphyllins und Amblygonits, worin es sich mit Phosphorsäure verbunden findet. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arvedson entdeckt. Das Metall selbst ist in jüngster Zeit von Bunsen aus der feuerig-flüssigen Chlorverbindung auf elektrolytischem Wege abgeschieden worden. Es ist silberweiss, zähe, schmilzt bei 180°, ist aber in der Rothglühhitze noch nicht flüchtig, besitzt unter allen festen Körpern das niedrigste spec. Gewicht, nämlich 0,59. An der Luft weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit weissem, höchst intensivem Lichte und entwickelt dabei eine ausserordentliche Hitze, mit Wasser in Berührung verhält es sich wie Natrium.

Lithion. Das Lithiumoxyd (LiO) verhält sich gegen Wasser und Säuren wie Kali und Natron, ist aber von diesen zunächst durch das weit kleinere Aequivalent (6,5 + 8 = 14,5) und durch die geringere Löslichkeit der kohlensauren und phosphorsauren Verbindung, endlich durch die purpurrothe Färbung, welche die meisten Lithiumsalze der Löthrohrflamme ertheilen, unterschieden. Die Auflösung der Lithiumsalze wird weder durch Aetznatron noch durch kohlensaures Natron (Unterschied von allen übrigen Basen, Kali, Natron und Ammoniumoxyd ausgenommen) gefällt, wohl aber nach Zusatz einer Auflösung von phosporsaurem Natron beim Abdämpfen weiss getrübt. Der Niederschlag ist phosphorsaures Lithion-Natron, und seine Bildung für das Lithion charakteristisch. — Wegen seiner Seltenheit ist das Lithion ohne Anwendung.

18. Baryum.

Ba = 68,5.

(*Baryum s. Barytium.*)

Baryum. § 301. Das Baryum ist die metallische Grundlage des Baryts oder der Baryterde (Schwererde, *Terra ponderosa*), welche 1774 von Scheele in einem Braunsteinerz entdeckt und kurz darauf von Gahn als wesentlichen Bestandtheil des schon längst unter dem Namen Schwerspath (wegen des hohen spec. Gewichts) bekannten Minerals nachgewiesen wurde. Die Namen Baryt und Baryum sind von βαρύς, schwer abgeleitet. Das Baryum kommt im Mineralreiche ziemlich häufig vor, und zwar nur in Verbindung mit Säuren, besonders Schwefelsäure (im Schwerspath) und Kohlensäure (im Witherit). Der Schwerspath bildet zuweilen ganze Berge. Das Metall selbst ist in neuester Zeit von Bunsen aus der feuerig-flüssigen Chlorverbindung auf elektrolytischem Wege abgeschieden worden. Die Farbe war goldgelb. In Wasser sinkt es unter und wird mit grosser Heftigkeit oxydirt und als Baryumoxydhydrat gelöst.

Baryumoxyd. § 302. Das Baryumoxyd (BaO) bildet die Grundlage der Baryumsauerstoffsalze, denen gleich die Baryumhaloidsalze sich verhalten. Zur Bereitung derselben dient zunächt der natürliche schwefelsaure Baryt oder Schwerspath. Die Baryumsalze (*Sales baryci s. barytici*) im Allgemeinen besitzen ein hohes spec. Gew., sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, in Wasser theils löslich (salpetersaurer, chlorsaurer und essigsaurer Baryt und die

Haloidsalze), theils unlöslich (schwefelsaurer, phosphorsaurer, kohlensaurer, weinsaurer Baryt u. a.), aber mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes in verdünnter Salpeter- und Salzsäure löslich; die im Wasser löslichen besitzen einen unangenehmen bittern Geschmack und wirken auf den thierischen Organismus giftig. Sie werden durch kohlensaures Ammoniumoxyd gefällt (Unterschied von den Salzen der eigentlichen Alkalien), nicht aber durch Aetzmmoniak (Unterschied von den Salzen der Erdmetalle), und unter keinen Verältnissen durch Schwefelwasserstoff verändert (Unterschied von den Schwermetallen); ganz besonders sind sie jedoch dadurch charakterisirt, dass in ihren Auflösungen, gleichviel neutralen oder sauren, selbst bei der stärksten Verdünnung, verdünnte Schwefelsäure und ebenso aufgelöste schwefelsaure Salze augenblicklich einen in verdünnter Salz- und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (schwefelsauren Baryt) verursachen. Zwar verhalten sich die Strontiansalze einigermaassen ähnlich, doch können diese leicht anderweitig von den Baryumsalzen unterschieden werden. Der schwefelsaure Strontianniederschlag erscheint nämlich bei grosser Verdünnung nicht augenblicklich, sondern erst nach einer Weile oder gar nicht, wenn man die zu prüfende verdünnte Flüssigkeit vorher mit Kochsalzlösung vermischt hat. Baryumsalze werden sonst noch, bei nicht allzugrosser Verdünnung, durch chromsauses Kali, unterschwefeligsaures Natron, Kalium-Eisencyanür und auch bei vorwaltender Säure durch Kiesel-Fluorwasserstoffsäure gefällt, Strontiansalze aber nicht. Endlich ist auch das aus jedem andern Barytsalze leicht darzustellende Chlorbaryum in wasserfreiem Weingeist unlöslich, während Chlorstrontium und Chlorcalcium darin sehr leicht löslich sind. — Um in, in Wasser und Säuren unlöslichen Körpern (z. B. Schwerspath) die An- oder Abwesenheit von Baryt zu erkennen, mengt man einen Theil desselben im feingepulverten Zustande mit der 4—5fachen Menge wasserleeren reinen kohlensauren Natrons, schmilzt das Gemenge in einem kleinen Platintiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, nimmt nach dem Erkalten die leicht sich ablösende erstarrte Masse heraus, zieht dieselbe mit destillirtem Wasser aus und behandelt den Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In der also gewonnenen sauren Flüssigkeit sucht man nun mittelst verdünnter Schwefelsäure den Baryt auf. Ob gleichzeitig auch Strontian vorhanden ist, ermittelt man leicht, wenn man etwas von der salzsauren Flüssigkeit eintrocknet und den Rückstand mit stärkstem Weingeist behandelt. Dieser nimmt Chlorstrontium auf, wenn es vorhanden ist, und brennt, entzündet, mit purpurrother Flamme. — Vor dem Löthrohre kann man die Baryumverbindungen im Allgemeinen besonders dadurch erkennen, dass sie, mit der Spitze der inneren Flamme behandelt, der äusseren Flamme eine gelblichgrüne Flamme ertheilen.

Baryumsalze.

Erkennung der unlöslichen Barytsalze.

Quantitative Bestimmung des Baryts.

Die quantitative Bestimmung des Baryts ($BaO = 76{,}5$) geschieht in der Form von schwefelsaurem Baryt ($BaOSO^3 = 116{,}5$), folglich $\frac{116{,}5}{76{,}5} = 1{,}5228$ als Divisor jedweder Menge schwefelsauren Baryts, um die entsprechende Menge Baryumoxyds kennen lernen.

1. Baryumoxydhydrat.

$BaOHO = 85{,}5$ und $BaOHO + 8HO = 157{,}5$.

(Aetzbaryt, *Hydras baryticus, Baryta caustica.*)

Verwandlung des schwefelsauren Baryts in Schwefelbaryum.

§ 303. Behufs der Gewinnung von Aetzbaryt muss man zuerst Schwefelbaryum darstellen, indem man geschlemmten Schwerspath mit $^1/_4$ seines Gewichts Kienruss möglichst innig vermengt, das Gemeng in einem hessischen Tiegel, welcher mehr hoch als weit ist und dessen innere Wandungen mit einem Breie aus Kohlenpulver und Traganthschleim überzogen und wieder ausgetrocknet sind, fest eindrückt, den Tiegel dann bedeckt in einem gut ziehenden Windofen oder besser im Ofen eines Töpfers allmälig bis zur stärksten Glühhitze erhitzt und längere Zeit dabei erhält. Die erkaltete Masse besteht nun zum grössten Theile aus Schwefelbaryum,

$$BaOSO^3 + 4C = BaS + 4CO.$$

Verwandlung des Schwefelbaryums in Aetzbaryt.

Sie wird gepulvert und allmälig in einen eisernen Kessel, worin die 20fache Menge kochenden Wassers sich befindet, eingetragen und darauf ebenfalls in kleinen Portionen rohes Kupferoxydul, wie man es unter dem Namen Kupferasche aus den Kupferschmiedwerkstätten erhält, so lange zugefügt, bis eine herausgenommene kleine Probe von der Flüssigkeit in Bleizuckerlösung keine weitere Schwärzung, sondern eine rein weisse Fällung veranlasst. Man giesst hierauf die klare Flüssigkeit auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, worüber ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist, übergiesst den Rückstand im Kessel mit einer neuen Portion Wasser, kocht abermals und giesst endlich alles auf das Seihetuch. Die Filtrate werden in den wohlgereinigten eisernen Kessel zurückgegeben, darin so weit eingekocht, bis die Flüssigkeit ungefähr das 3—4fache vom angewandten Schwerspath beträgt, hierauf noch siedendheiss filtrirt und die Lösung durch 24 Stunden an einen kalten Ort hingestellt. Die entstandenen Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, dann zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die Mutterlauge kann mit kohlensaurem Natron ausgefällt werden.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$BaS + Cu^2O = Cu^2S + (BaO + Aq).$$

Es entsteht also Halbschwefelkupfer und Baryumoxyd, welches als Hydrat vom Wasser aufgenommen wird und aus der conc. Lösung mit 8 Aequiv. Krystallwasser verbunden sich abscheidet. Wendet man zur Entschwefelung Kupferoxyd anstatt Kupferoxydul an, so entsteht Anfangs Einfachschwefelkupfer, dem aber während des Kochens durch das Alkali die Hälfte des Schwefels entzogen wird unter Bildung von unterschwefeligsaurem Baryt, und man erleidet demnach einen Verlust an Baryt.

Das krystallisirte Baryumoxydhydrat enthält 8 Aequiv. oder 45,7 % Krystallwasser, welche beim Erhitzen entweichen. Das zurückbleibende Hydrat schmilzt unter der Rothglühhitze zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das krystallwasserhaltige Hydrat löst sich in 3 Th. kochendem und 20 Th. kaltem Wasser. Die Lösung wird Barytwasser genannt; sie wird durch Kohlensäure und durch verdünnte Schwefelsäure (Unterschied von Kalkwasser) getrübt, ebenso auch durch Kiesel-Fluorwosserstoffsäure (Untersch. von Strontianwasser). Baryumoxydhydrat oder Aetzbaryt.

2. Schwefelsaurer Baryt.

$BaOSO^3 = 116{,}6$.

(Schwerspath, *Baryta sulfurica*, *Sulfas baryticus*, *Spathum ponderosum*.)

§ 304. Dieses in grosser Menge natürlich vorkommende Barytsalz wird nur als Material zur Darstellung der übrigen Baryumverbindungen benutzt. Es erscheint gewöhnlich derb, in schaaligen, körnigen, stängeligen und faserigen Massen, oder auch häufig in tafelförmigen Krystallen, mehr oder weniger rein weiss von Farbe; im Handel kommt es auch als fein geschlemmtes vollkommen weisses Pulver vor; es besitzt ein spec. Gewicht zwischen 4 und 4,5, ist in Wasser und Säuren unlöslich, wird durch Schmelzen mit der vierfachen Menge kohlensauren Kali's oder Natrons vollständig zersetzt in kohlensauren Baryt und schwefelsaures Alkali, durch heftiges Glühen mit Kohle zu Schwefelbaryum desoxydirt. Auf nassem Wege wird der schwefelsaure Baryt durch kohlensaure Alkalien nur sehr unvollständig zersetzt. Kohlensaures Ammoniak ist ohne Wirkung und ebenso eine Auflösung von kohlensaurem Kali, welche viel schwefelsaures Kali enthält (Unterschied von schwefelsaurem Strontian). Besteht in 100 Th. aus 65,64 Baryt und 34,36 Schwefelsäure. Schwerspath.

Man erkennt den Schwerspath als solchen an dem hohen spec. Gewichte, der Unlöslichkeit in Wasser und Säuren, dem Nichtbeschlagen der Kohle beim Erhitzen vor dem Löthrohre, wobei er stark verknistert und nur sehr schwer schmilzt, endlich am entschiedensten, wenn man eine kleine Probe davon mit trockenem kohlensauren Natron und etwas dickem Gummischleim mengt und auf Platindraht vor dem Löthrohre in der inneren Flamme erhitzt — man erhält eine nach dem Erkalten gelbliche Dessen Erkennung.

Perle, welche mit einem Tropfen Wasser auf einem blanken Silberbleche zusammengebracht, einen braunen Fleck auf diesem veranlasst, und in stark verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung sich löst zu einer Flüssigkeit, worin, nachdem sie klar filtrirt worden, verdünnte Schwefelsäure sogleich eine weisse Trübung hervorruft.

3. Kohlensaurer Baryt.

$BaO\,CO^2 = 98,5.$

(*Baryta carbonica, Carbonas baryticus.*)

Kohlensaurer Baryt.

§ 305. Der kohlensaure Baryt wird zur Bereitung anderer Barytsalze und zu analytischen Zwecken benutzt und zu diesem Behufe künstlich dargestellt, da sein Vorkommen im Mineralreiche ein verhältnissmässig beschränktes ist. Man löst Chlorbaryum in 5—6 Th. heissen destillirten Wassers auf und setzt aufgelöstes kohlensaures Ammoniumoxyd, dessen Auflösung man mit ebensoviel Aetzammoniakflüssigkeit, als das kohlensaure Salz betrug, versetzt hat, so lange zu, als noch eine Trübung stattfindet. Man lässt den Niederschlag sich ablagern, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche, süsst ihn gut aus, presst aus und lässt trocken werden. — Die erste Mutterlauge kann bei der Bereitung des Salmiakgeistes anstatt Wasser verwandt werden.

Dessen Erkennung

Der in vorhergehender Weise gewonnene kohlensaure Baryt ist ein zartes weisses Pulver, in etwa 14000 Th. kalten Wassers, etwas weniger in kochendem Wasser löslich, und noch viel weniger in Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniumoxyd enthält, dagegen viel löslicher in Lösungen von Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniumoxyd. Von verdünnter Salz-, Salpeter- und Essigsäure wird er unter Aufbrausen ohne Rückstand aufgenommen zu Flüssigkeiten, welche auch bei der grössten Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure augenblicklich weiss getrübt werden. Die salzsaure Lösung giebt nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher in starkem Weingeiste unlöslich ist (Unterschied vom kohlensauren Kalk und Strontian) und der Flamme desselben nach dem Entzünden keine rothe Farbe ertheilt (weiterer Unterschied vom kohlensauren Strontian).

4. Salpetersaurer Baryt.

$BaO\,NO^5 = 130.$

(*Baryta nitrica, Nitras baryticus.*)

Salpetersaurer Baryt.

§ 306. Der salpetersaure Baryt wird zu analytischen Zwecken, in der Feuerwerkerei und zur Darstellung von wasserfreiem Baryumoxyd benutzt. Man bereitet ihn durch Wechselzersetzung von Chlorbaryum und salpetersaurem Natron auf nas-

sem Wege. Man löst zu diesem Zwecke 16 Th. krystallisirtes Chlorbaryum (an dessen Stelle im Grossen auch unmittelbar die hinreichend concentrirte rohe Chlorbaryumlösung, S. 464, angewendet werden kann) in der doppelten Menge siedenden destillirten Wassers auf, fügt dazu eine filtrirte heisse Lösung von 12 Th. rohem, jedoch schwefelsäurefreiem, salpetersaurem Natron (Chili- oder Südseesalpeter) in gleichviel Wasser und lässt das Gemisch unter zuweiligem Umrühren, um die Bildung grösserer Krystalle zu verhindern, erkalten. Man sammelt nach 24 Stunden den krystallinischen Niederschlag in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung man lose mit etwas Baumwolle verschlossen hat, lässt gut abtropfen, bedeckt dann das Salz in dem Trichter mit einer Scheibe weissen Fliesspapiers und giesst wiederholt kleine Mengen kalten destillirten Wassers auf, bis das Abtropfende Silberlösung ungetrübt lässt. Das reine Salz wird endlich in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. — Anstatt des salpetersauren Natrons kann auch salpetersaurer Kalk, wenn solcher zu Gebote steht, genommen werden. Es entsteht salpetersaurer Baryt und sehr lösliches Chlorcalcium, welches durch Weingeist, worin der salpetersaure Baryt ganz unlöslich ist, vollständig verdrängt werden kann. Salpetersaurer Baryt.

Der in vorhergehender Weise erhaltene salpetersaure Baryt ist ein grobkrystallinisches Pulver, liefert durch Auflösen in heissem Wasser und langsames Abkühlen grössere oktaëdrische Krystalle, enthält kein Wasser, bedarf über 12 Th. kalten, viel weniger kochenden Wassers zur Lösung, ist in Weingeist unlöslich, ebenso in Salpetersäure, daher auch kohlensaurer Baryt von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen wird. Der krystallisirte salpetersaure Baryt verknistert in der Hitze stark, schmilzt, entwickelt unter starkem Aufschäumen Sauerstoffgas, Stickgas und dann wieder Sauerstoffgas und hinterlässt endlich bei hinreichender Erhitzung 58,56 % reines Baryumoxyd, welches auf diese Weise gewonnen zur Darstellung von B a r y u m h y p e r o x y d, BaO^2, dient. Das wasserleere Baryumoxyd wird zu diesem Behufe in einer Röhre von Porcellan bis zum schwachen Glühen erhitzt und während dessen Sauerstoffgas darüber strömen gelassen. Dessen Eigenschaften und

Der salpetersaure Baryt ist als solcher leicht erkenntlich an dem Verhalten auf glühender Kohle, wo er mit blassgrünem Lichte verpufft, und an dem Verhalten der sehr stark verdünnten Lösung gegen verdünnte Schwefelsäure. Um ihn auf Strontiangehalt zu prüfen, übergiesst man in einem kleinen Porcellantiegel etwas von dem fein zerriebenen Salze mit einem Uebermaasse von Salzsäure, dampft zur Trockene ein, zerreibt den Rückstand fein, zieht denselben mit starkem Weingeiste aus, filtrirt und zündet den Weingeist an — bei Gegenwart von Strontian erscheint die Flamme mehr oder weniger roth gefärbt. Erkennung.

5. Chlorsaurer Baryt.

$BaOClO^5HO = 161.$

(*Baryta chlorica, Chloras baryticus.*)

Darstellung von chlorsaurem Baryt.

307. Der **chlorsaure Baryt** wird zur Gewinnung von Chlorsäure und in der Feuerwerkerei zur Darstellung grün brennender Feuerwerkssätze benutzt. Man bereitet ihn am besten folgendermaassen: 2 Th. gebrannte Magnesia werden mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers zu einer gleichförmigen Milch angerührt und diese in eine Auflösung von 15 Th. krystallisirter Weinsäure in doppeltsoviel Wasser unter stetem Umrühren eingetragen. Die hierdurch gewonnene Lösung von saurer weinsaurer Magnesia bringt man schnell mit einer bereitstehenden heissen Lösung von 12$^1/_4$ Th. chlorsaurem Kali in der vierfachen Menge Wasser zusammen, rührt das Ganze wohl um und lässt erkalten. Nach 24 Stunden giesst man das Ganze in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen worden, lässt gut abtropfen und süsst den in dem Trichter zurückgebliebenen Weinstein so oft durch Aufgiessen von destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht sich nicht mehr gelb färbt. Die gesammten Filtrate, welche chlorsaure Magnesia nebst etwas Weinstein aufgelöst enthalten, werden bis auf 16 Th. verdunsten, dann erkalten gelassen. Die Flüssigkeit wird von der abgeschiedenen geringen Menge Weinsteins abgegossen und einer in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzten Auflösung von 16 Th. krystallisirtem Aetzbaryt in 100 Th. Wasser in einem dünnen Strahle und unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel zugefügt. Nachdem alle Magnesialösung eingetragen, wird eine kleine Portion von der Mischung filtrirt und das Filtrat mit Barytwasser geprüft. Findet eine Trübung statt, so muss zu dem Inhalt des Kessels noch etwas Aetzbaryt zugefügt werden, wo nicht, so wird das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen. Das in dem Tuch zurückgebliebene Magnesiahydrat wird, nachdem die Flüssigkeit abgeflossen, in einem passenden Gefässe mit heissem destillirten Wasser zerrührt und abermals auf das Tuch zurückgegeben. Dieselbe Operation wird noch 2—3mal wiederholt. Die gesammten Flüssigkeiten werden endlich in einer Porcellanschaale bis auf ungefähr 50 Th. verdunstet, dann filtrirt und das Filtrat in einer Porcellanschaale an einen warmen Ort zur Verdunstung und Krystallisation hingestellt. Das Product wird gegen 16 Th. betragen.

Der Vorgang bei den eben beschriebenen Arbeiten ist folgender:

$$a)\quad \overbrace{MgO}^{\text{Gebrannte Magnesia.}} + \overbrace{2HO, C^8H^4O^{10}}^{\text{Krystallisirte Weinsäure.}} + Aq = \overbrace{HO\,MgO, C^8H^4O^{10}}^{\text{Saure weinsaure Magnesia.}} + Aq.$$

Chlorsaurer Baryt.

Saure weins. Magnesia. Chlorsaures Kali.

b) $\overbrace{HOMgO, C^8H^4O^{10}}$ + $\overbrace{KOClO^5}$ + Aq =

Chlors. Magnesia. Weinstein.

$\overbrace{MgOClO^5}$ + $\overbrace{HOKO, C^8H^4O^{10}}$ + Aq.

Die Lösung dieser beiden Salze muss gleichzeitig bereitet und beide Lösungen müssen schnell zusammengegossen werden, weil die saure weinsaure Magnesia sich nur kurze Zeit aufgelöst erhält, bald herauskrystallisirt und dann nur durch eine sehr grosse Wassermenge wieder aufgelöst werden kann, welche aber vermieden werden muss, um nicht die Ausscheidung des Weinsteins zu verhindern.

Chlors. Magnesia. Barythydrat.

c) $\overbrace{MgOClO^5}$ + $\overbrace{BaOHO, 8HO}$ + Aq =

Magnesiahydrat. Chlorsaurer Baryt.

$\overbrace{HOMgO}$ + $\overbrace{BaOClO^5, HO}$ + Aq.

Der chlorsaure Baryt krystallisirt unter Lichtentwickelung in wasserhellen vierseitigen Säulen mit bald schiefer, bald gerader Endfläche (zwei- und eingliedrig), welche 6 % Wasser enthalten, in Wasser leicht, in Weingeist sehr wenig löslich sind. In der Hitze entwickelt er Sauerstoff und hinterlässt Chlorbaryum, mit verbrennlichen Körpern verpufft er heftig, mit $^1/_4$ Schwefel gemengt und erhitzt, verpufft er mit schönem smaragdgrünen Lichte.

6. Essigsaurer Baryt.

$BaO\bar{A}cO^3 + 3HO = 154{,}6.$

(*Baryta acetica, Acetas baryticus.*)

Essigsaurer Baryt.

§ 308. Kohlensaurer Baryt wird mit Wasser zum Brei angerührt und allmälig verdünnte Essigsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure zugesetzt. Man lässt die Mischung noch einige Zeit hindurch an einem warmen Orte stehen, giesst dann das Ganze in ein Filter und concentrirt endlich das Filtrat durch Verdunsten. Wenn man die concentrirte heisse Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur erkalten lässt, so krystallisirt das Salz nur schwierig und zwar mit 1 Aeq. (6 $^1/_3$ %) Krystallwasser; setzt man sie hingegen einer Temperatur von 0° aus, so erhält man grosse wasserhelle glänzende Säulen (ein- und zweigliedrig), welche 3 Aeq. (17 $^1/_2$ %) Krystallwasser enthalten. Sie sind in Wasser sehr löslich, viel weniger in Weingeist. Bei 100° entweicht alles Krystallwasser; das wasserleere Salz zerfällt bei der trockenen Destillation in kohlensauren Baryt und Aceton.

Man erkennt den essigsauren Baryt als solchen an dem Verhalten der stark verdünnten Lösung gegen verdünnte Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffwasser — das erstere Reagens ver-

anlasst eine weisse Trübung, das zweite ist ohne Wirkung (Unterschied von essigsaurem Bleioxyd); endlich in Betreff der Essigsäure daran, dass die Lösung in 2—3 Theilen Wasser durch Eisenchloridflüssigkeit tiefroth gefärbt wird.

7. Chlorbaryum.

BaCl = 104 und BaCl 2HO = 122.

(*Baryum chloratum, Chloretum baryticum, Baryta muriatica, Terra ponderosa salita.*)

Darstellung von Chlorbaryum.

§ 309. Man löst 2 Th. geschmolzenes rohes Chlorcalcium oder soviel abgedampftes rohes Chlorcalcium, als 2 Th. geschmolzenem entspricht, in der doppelten Menge Wasser auf, setzt dazu in einem eisernen Kessel oder Grapen eine Mischung aus 4 Th. geschlemmtem Schwerspath und 1 Theil feinem Kohlenpulver, lässt das Gemeng unter Umrühren eintrocknen, füllt dann die Masse in einen oder mehrere irdene Tiegel ein und erhitzt diese Anfangs gelinde, um die noch vorhandene Feuchtigkeit auszutreiben, dann allmälig bis zum heftigen Glühen. Die Masse kommt in den breiigen Fluss, der schwefelsaure Baryt und das Chlorcalcium verwandeln sich wechselseitig in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk, welcher letztere durch die Kohle zu Schwefelcalcium reducirt wird, nämlich:

Chlorcalcium.		Schwerspath.		Kohle.		Chlorbaryum.		Schwefelcalcium.		Kohlenoxyd.
CaCl	+	BaOSO³	+	4C	=	BaCl	+	CaS	+	4CO.

Die erkaltete Masse wird fein zerstossen, mit 10 Theilen kaltem Wasser unter häufigem Umrühren digerirt, endlich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgegossen. Mit dem Rückstand wird dieselbe Operation noch einmal wiederholt. Die gesammten Flüssigkeiten werden in einem eisernen Kessel bis auf die Hälfte und darunter eingekocht, darauf in ein irdenes Gefäss filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt (einerseits, um eine geringe Menge aufgelösten Schwefelcalciums zu zersetzen, andererseits, um geringe Spuren etwa vorhandener in alkalischen Flüssigkeiten auflöslicher Schwefelmetalle zu entfernen), die Mischung durch 24 Stunden sich selbst überlassen, abermals filtrirt, das Filtrat bis zur Entfernung fast aller Feuchtigkeit verdampfen und zuletzt unter Umrühren erkalten gelassen, um die Bildung grösserer Krystalle zu verhindern. Nach 24 Stunden wird die krystallinische Masse in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung durch etwas Baumwolle lose verschlossen worden, gebracht, etwas eingedrückt, vollständig abtropfen gelassen, der Trichter dann von aussen mit einem kleinen Korke verstopft und darauf mit starkem Weingeist soweit angefüllt, dass letzterer die ganze Menge des Salzes bedeckt. Man lässt 12 Stunden stehen, nimmt dann den Kork hin-

weg und lässt den Weingeist in ein besonderes Gefäss abfliessen. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, wird die rückständige Salzmasse noch einige Male mit Weingeist ausgelaugt und nach vollständigem Abflusse desselben endlich in einer angemessenen Menge heissen Wassers gelöst. Die Lösung wird filtrirt, bis zur Salzhaut concentrirt und darauf an einem kühlen Orte zum Krystallisiren hingestellt. Mit der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge wird in gleicher Weise verfahren. Die gesammten Krystalle werden in einem grossen Trichter abtropfen gelassen und in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet vollends ausgetrocknet. Die Ausbeute wird sehr nahe soviel betragen, als man Schwerspath in Arbeit genommen. Die weingeistigen Aussüssflüssigkeiten, Chlorcalcium, Spuren von Chlorstrontium und nur wenig Chlorbaryum enthaltend, werden destillirt, wodurch der verwandte Weingeist mit nur geringem Verluste wieder gewonnen wird. Chlorbaryum.

Das krystallisirte Chlorbaryum bildet weisse durchscheinende tafel- oder schuppenförmige Krystalle (zweigliedrig), worin in 100 Th. 56,23 Baryum, 29,02 Chlor und 14,75 Krystallwasser, welches bei 100° C. fortgeht, enthalten sind. Es ist geruchlos, schmeckt unangenehm bitter, wird an der Luft nicht feucht, schmilzt in höherer Temperatur. 100 Th. Wasser lösen bei 15° C. $43\frac{1}{2}$ Th., in der Siedehitze (105° C.) 78 Th. des Salzes auf. Wasserfreier Weingeist soll $\frac{1}{400}$ aufnehmen, wasserhaltiger um so mehr, je grösser der Wassergehalt. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich, daher auch eine concentrirte wässerige Lösung durch viel unverdünnte Salzsäure gefällt wird. Die wässerige Lösung ist neutral. Dessen Eigenschaften.

Man erkennt das Chlorbaryum leicht am äusseren Ansehen, der Unlöslichkeit in starkem Weingeiste und an den weissen Niederschlägen, welche einerseits verdünnte Schwefelsäure oder besser Gypslösung, andererseits aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd in der sehr verdünnten Lösung hervorbringen, und welche durch zugesetzte Salpetersäure nicht aufgelöst werden. — Die chemische Reinheit wird erkannt Erkennung und Prüfung.

an der ohne Färbung erfolgenden Auflösung in Schwefelwasserstoffwasser und dem Nichtgetrübtwerden dieser abfiltrirten Lösung beim Zusatze von reinem Ammoniak — irgend eine Färbung oder Trübung würde eine metallische Verunreinigung verrathen;

an dem Nichtgetrübtwerden der verdünnten und durch etwas Essigsäure angesäuerten Lösung durch oxalsaures Ammoniak — eine weisse Trübung würde Kalk oder Strontian verrathen;

dass damit digerirter stärkster Weingeist nach dem Entzünden nicht mit rother Flamme verbrennt — gegenfalls ist es durch Chlorstrontium verunreinigt.

19. Strontium.

Sr = 43,84.

(*Strontium.*)

Strontium.

§ 310. Das Strontium ist die metallische Grundlage der Strontianerde, welche 1790 und 1793 von Crawford, Klaproth und Hope als eigenthümlichen Bestandtheil des Strontianits, eines bei Strontian in Schottland vorkommenden und nach diesem seinem Fundorte benannten Minerals, entdeckt wurde. Der Strontianit ist kohlensaures Strontiumoxyd. Das Strontiummetall selbst ist erst in neuester Zeit von Matthiessen nach Bunsen's Anleitung aus der feurigflüssigen Chlorverbindung durch Elektrolyse rein dargestellt worden. Es ist goldgelb, etwas über $2\frac{1}{2}$ mal schwerer als Wasser, schmilzt erst in der Rothglühhitze, wird vom Wasser mit Heftigkeit oxydirt, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen.

Ueberführung des schwefelsauren Strontians in lösliche Salze.

Als Material zur Darstellung des Strontiumoxyds und anderer Strontiumverbindungen dient mehrentheils der natürliche schwefelsaure Strontian, Cölestin genannt, wegen der bläulichen Farbe, die er zuweilen besitzt. Schwefelsaurer Strontian in fein gepulvertem Zustande mit seinem gleichen Gewichte trockenen kohlensauren Natrons zusammengeschmolzen, erleidet eine vollständige Zersetzung (Unterschied vom schwefelsauren Baryt, zu dessen Zersetzung eine viel grössere Menge kohlensaures Alkali erfordert wird). Es entstehen schwefelsaures Natron und kohlensaurer Strontian. Durch Behandlung mit Wasser kann ersteres ausgezogen und darauf durch Salz- oder Salpetersäure der letztere aufgelöst und in salz- oder salpetersaures Salz übergeführt werden. Auch auf nassem Wege wird der schwefelsaure Strontian durch kohlensaure Alkalien, selbst durch kohlensaures Ammoniak (in der Kälte) zersetzt, was beim schwefelsauren Baryt entweder nur schwierig oder gar nicht geschieht, letzteres nämlich, wenn kohlensaures Ammoniak oder eine schwefelsaures Kali haltige Lösung von kohlensaurem Kali angewandt wird (H. Rose). Der schwefelsaure Strontian kann aber auch in ebenso wie der Schwerspath durch Glühen mit Kohle in Schwefelstrontium übergeführt, und aus diesem auf nassem Wege durch Behandlung mit Kupferhammerschlag, kohlensaurem Ammoniumoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. beliebig Strontianhydrat, kohlensaurer, salzsaurer, salpetersaurer, essigsaurer Strontian dargestellt werden.

Verhalten der Strontiansalze gegen Reagentien.

§ 311. Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Strontiumverbindungen wird, wie die der entsprechenden Baryumverbindungen, durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, doch entsteht der Niederschlag erst nach längerer Zeit, wenn die Lösung sehr verdünnt, oder auch gar nicht, wenn sie vorher mit einer Auflösung von Kochsalz versetzt worden. Durch Kalium-Eisencyanür und durch Fluorkiesel-Fluorwasserstoff werden die Lösungen der

in Wasser löslichen Strontiumverbindungen auch bei ziemlicher Concentration weder gefällt noch getrübt, ebenso auch nicht durch zweifach-chromsaures Kali (weiterer Unterschied vom Baryum).

Erkennung der unlöslichen Strontiansalze.

Die in Wasser unlöslichen Strontiansalze sind mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes in verdünnter Salz- und Salpetersäure löslich, und auch in diesen Lösungen kann durch verdünnte Schwefelsäure der Strontian erkannt werden. Um in in Wasser unlöslichen Strontiansalzen, z. B. im schwefelsauren Strontian, den Strontian zu erkennen, mischt man etwas davon mit kohlensaurem Natron und dickem Gummischleime, schmilzt eine Probe von der Mischung auf Platindraht in der Löthrohrflamme, zerreibt die geschmolzene Probe in einem kleinen Mörser mit etwas Wasser, giesst auf ein kleines Filter, süsst das Filter zuerst mit destillirtem Wasser, dann mit wenig verdünnter Salzsäure aus, lässt das letzte Filtrat eintrocknen, nimmt mit etwas Weingeist auf und zündet diesen an — bei Gegenwart von Strontian brennt der Weingeist mit schöner purpurrother Flamme. Diese Eigenschaft des Strontians, die Flamme brennender Körper roth zu färben, wird auch zur Erkennung des Strontians und seiner Verbindungen auf trockenem Wege vor dem Löthrohre benutzt. Die Gegenwart von Baryt hebt aber diese Reaction des Strontians auf. Die quantitative Bestimmung des Strontians ($SrO = 51{,}84$) geschieht in der Form von schwefelsaurem Strontian $= SrO\,SO^3 = 91{,}84$, folglich $\frac{91{,}84}{51{,}84} = 1{,}7523$ als Divisor des gewonnenen schwefelsauren Strontians, um die entsprechende Menge reinen Strontians kennen zu lernen.

Aetzstrontian.

Das **Strontianhydrat** krystallisirt aus einer kochend gesättigten Lösung mit 8 Aeq. Wasser, die es aber bei gelindem Erhitzen verliert, wo das reine Hydrat, $SrO\,HO$, zurückbleibt, welches in sehr hoher Temperatur schmilzt, ohne das Wasser abzugeben. In kochendem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem, jedoch noch reichlicher als Barythydrat.

Chlorstrontium.

Das **Chlorstrontium**, gewöhnlich **salzsaurer Strontian** genannt, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Abkühlen in dünnen Säulen, Nadeln, welche 6 Aeq. Wasser enthalten. Die wasserleere Verbindung ist in 20 Th. höchst rectificirten Weingeistes löslich (Unterschied vom Chlorbaryum, welches nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird); die Lösung brennt mit schöner purpurrother Flamme.

Salpetersaurer Strontian.

Der **salpetersaure Strontian** krystallisirt aus einer heissen Lösung in wasserfreien Oktaëdern, beim Verdunsten einer verdünnten wässerigen Lösung bilden sich jedoch wasserhaltige ($25\,{}^1/_3$ % oder 4 Aeq.) Krystalle von anderer Form. Das wasserfreie Salz löst sich in 5 Th. kaltem und ${}^1/_2$ Th. kochendem

Wasser, nicht in Weingeist (Unterschied vom salpetersauren Kalk). Mit brennbaren Körpern erhitzt, verpufft das Salz mit intensiv rother Flamme, daher die Benutzung in der Feuerwerkerei.

20. Calcium.

Ca = 20.

(*Calcium.*)

Vorkommen des Calciums.

§ 312. Das Calcium, die metallische Grundlage der Kalkerde, ist im Mineralreiche in grosser Menge vorhanden; es macht als kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Calciumoxyd den wesentlichen Bestandtheil der so häufig und massiv vorhandenen Kalk-, Gyps- und Apatitgesteine aus; in Verbindung mit Fluor liefert es die Flussspathgesteine, als Chlorcalcium ist es in fast allen nichtalkalischen Quellwässern, besonders in den Soolquellen, enthalten. Auch in den organischen Reichen ist das Calcium sehr verbreitet, indem es als phosphorsaures Calciumoxyd die Hauptmasse des Knochengerüstes der höheren Thiere, als kohlensaures die Hauptmasse der Korallenthiere und der Gehäuse der Schaalthiere ausmacht. Die ersteren entnehmen diese Verbindungen aus ihren vegetabilischen und animalischen Nahrungsmitteln, die letzteren aus dem Wasser, worin sie sich durch Vermittelung der Kohlensäure gelöst finden.

Calciummetall.

Das Calcium selbst ist erst in neuester Zeit von Matthiessen nach Bunsen's Anleitung aus der feurigflüssigen Chlorverbindung auf elektrolytischem Wege rein abgeschieden worden. Es ist ein hellgelbes Metall von ausgezeichnetem Glanz, sehr dehnbar, lässt sich schneiden, bohren, feilen und zu sehr feinen Platten aushämmern; das spec. Gew. war im Mittel von drei Versuchen 1,5778. In vollkommen trockener Luft erhält es sich mehrere Tage ohne anzulaufen, in feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer grauen Schicht und verwandelt sich nach längerer Zeit ganz in Calciumoxydhydrat. Ueber der Weingeistflamme auf einem dünnen Platinblech erhitzt, schmilzt es in Rothglühhitze und verbrennt dann mit prachtvollem Glanze. Mit Wasser in Berührung verwandelt es sich unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffentwickelung in Calciumoxydhydrat. Verdünnte Salpetersäure wirkt noch viel heftiger ein, dagegen greift es concentrirteste Salpetersäure nicht an.

Calciumoxyd.

§ 313. Das Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk oder auch Kalkerde genannt, bildet die Grundlage der Calciumsauerstoffsalze, welche in Bezug auf Farbe und Feuerbeständigkeit (mit Ausnahme des kohlensauren Salzes) den Baryum- und Strontiumsalzen gleichen. In Wasser sind besonders das salpetersaure und das essigsaure Salz, ferner die Haloidsalze sehr löslich, wenig löslich das schwefelsaure Salz, unlöslich die phosphorsaure, kohlensaure, weinsaure, citronsaure und oxalsaure Verbindung. Die

wässerige Lösung der in Wasser löslichen Kalksalze wird weder vor noch nach dem Zusatze von Ammoniak durch Schwefelwasserstoff gefällt (Unterschied von den Schwermetallen), ebenso auch nicht durch Ammoniak (Unterschied von der Talk- und Thonerde) und bei grosser Verdünnung auch nicht durch Schwefelsäure (Unterschied von Baryt und Strontian), wohl aber durch kohlensaures (Unterschied von Kali und Natron) und ganz besonders durch oxalsaures Ammoniak. Der letztere Niederschlag (oxalsaurer Kalk) ist sogar in freier Essigsäure unlöslich und hierdurch überhaupt für die Kalkerde charakteristisch. Nur Strontiumsalze verhalten sich einigermaassen gleich, doch sind diese durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, als welche man am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk anwendet, von den Kalksalzen wesentlich unterschieden. Durch Kochen mit einem Ueberschuss von aufgelöstem kohlensauren Kali wird der oxalsaure Kalk, wie das entsprechende Baryt- und Strontiansalz, leicht und vollständig zersetzt. — Alle in Wasser unlöslichen Calciumverbindungen sind in Salzsäure löslich (das Fluorcalcium ist jedoch nur wenig löslich); um in solchen Lösungen den Kalk zu erkennen, versetzt man dieselben mit aufgelöstem essigsauren Natron in Ueberschuss, filtrirt, wenn eine Trübung stattgefunden, und setzt dann oxalsaures Ammoniak hinzu. Es entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk. — Vor dem Löthrohre verhalten sich viele Calciumverbindungen den Strontiumverbindungen ähnlich und färben, wie letztere, obwohl weniger intensiv, die äussere Flamme roth, können aber auf pyrochemischem Wege von den Baryum- und Strontiumverbindungen wesentlich dadurch unterschieden werden, dass sie vor dem Löthrohre auf Platinblech mit Soda erhitzt, nicht, wie letztere, zu einer klaren durchsichtigen Masse zusammenschmelzen, so dass man hierdurch selbst eine geringe Menge von Kalk in Baryt- und Strontiansalzen auffinden kann. Schmilzt man z. B. schwefelsauren Baryt oder Strontian mit dem doppelten Volum von Soda auf Platinblech in der Oxydationsflamme, so bleibt der Kalk, wenn er in jenen Salzen zugegen ist, auf dem Platinblech in einzelnen Theilen als unschmelzbare Substanz vertheilt zurück.

Verhalten der Calciumsalze gegen Reagentien.

Verhalten vor dem Löthrohre.

Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Calciumoxyd ($CaO = 28$) zunächst als oxalsaures Salz abgeschieden und dieses dann durch mässiges Glühen in kohlensaures Calciumoxyd ($CaOCO^2 = 50$) übergeführt. $\frac{50}{28} = 1{,}786$, folglich giebt jedwede Menge gewonnenen kohlensauren Kalks durch Division mit 1,786 als Quotienten die entsprechende Menge reinen Kalks. Durch Erhitzen bis zum Weissglühen in einem Platintiegel kann der oxalsaure Kalk auch unmittelbar in reine Kalkerde übergeführt werden. Dies ist besonders da, wo man des Leuchtgases zur Erhitzung sich bedienen kann, leicht ausführbar.

Quantitative Bestimmung.

1. Calciumoxyd.

$CaO = 28$.

(Kalk, gebrannter Kalk oder Aetzkalk, *Calcium oxydatum s. Oxydum calcicum, Calcaria usta s. viva.*)

Gebrannter Kalk.

§ 314. Der Kalk ist eins der wichtigsten Hilfsmittel der Gewerbe und Künste und ebenso der chemischen Technik, seine Anwendung daher höchst mannigfaltig und grossartig. Er wird zu diesem Behufe in sehr grossem Maassstabe dargestellt durch Erhitzen bis zum hellen Rothglühen (Brennen) des in so mannigfaltigen Formen in der Natur vorkommenden kohlensauren Kalks (Kalkspath, Marmor, Kalkstein, Kreide, Muschel- und Austerschaalen u. s. w.) in eigenthümlich construirten Oefen (Kalköfen), wobei die Kohlensäure entweicht und säurefreier Kalk (gebrannter Kalk) zurückbleibt, dessen Volum nicht viel geringer ist als das des angewandten kohlensauren Salzes, während der Gewichtsverlust gegen 40 % und darüber beträgt, je nach der Reinheit des angewandten Materials. Der gebrannte Kalk ist daher im Verhältnisse zu dem ungebrannten ein sehr poröser Körper. Der gebrannte Kalk ist entweder reines Calciumoxyd, wenn reiner kohlensaurer Kalk (Kalkspath, Marmor), oder mehr oder weniger durch fremde Stoffe (Kieselsäure, kieselsaure Thonerde und Alkalien, Eisen- und Manganoxyd) verunreinigt, wenn Flötzkalk zu dessen Bereitung verwandt worden. Diese Einmengungen sind übrigens für die meisten Anwendungen des Kalks ohne Nachtheil, daher man auch in pharmaceutischen Laboratorien mit seltenen Ausnahmen gewöhnlichen gebrannten Kalk verwendet. In solchen Ausnahmefällen wendet man gebrannten weissen Marmor an und gewinnt diesen am zweckmässigsten, indem man irdene Tiegel oder unglasirte Töpfe, welche mehr hoch als weit sind, mit Marmorbruchstücken füllt und in einem Töpferofen längere Zeit der Rothgluth aussetzt.

Verwandelung des gebrannten Kalks in Pulver.

Der gebrannte Marmor ist rein weiss, der gebrannte gemeine Kalkstein hat eine mehr oder weniger graue Farbe; der erstere ist leicht zerreiblich, der letztere weniger, daher dessen Umwandelung in feines Pulver auf gewöhnlichem Wege mit Unannehmlichkeiten verbunden. Man umgeht aber diese Unannehmlichkeiten leicht, wenn man den gebrannten Kalk durch Besprengen mit Wasser zu Staub löscht und das also gewonnene staubige Kalkhydrat dann in einem Tiegel allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Das Hydratwasser entweicht und der Kalk bleibt als feines Pulver zurück. In der Löthrohrflamme erhitzt, leuchtet der Kalk blendend weiss, ohne zu schmelzen, er schmeckt laugenhaft ätzend, wirkt auf organische Gebilde zerstörend. Ganze Stücke zerfallen an der Luft unter Absorption von Kohlensäure und Wasser zu Staub, zerfallener Kalk, welcher eine Verbindung von kohlensaurem und hydratischem Kalk ist. Mit Wasser

besprengt, erhitzen sich die Stücke stark, bersten unter knirschendem Geräusche und Ausstossung von Wasserdämpfen, welche mit feinem Kalkstaube vermischt sind, und zerfallen gänzlich zu Pulver, gelöschter Kalk (*Calx extincta*), welches Kalkhydrat ist. Mehr Wasser verwandelt den gelöschten Kalk in einen mehr oder weniger dünnen weissen Brei (Kalkmilch), und sehr viel Wasser (nahe das 800fache) löst ihn endlich vollständig auf, wenn er nämlich vollkommen rein und vollständig entkohlensäuert ist. In einer Auflösung von Rohrzucker ist der Kalk in viel reichlicherer Menge löslich, daher eine solche Lösung auch als acidimetrische Flüssigkeit benutzt wird. Gelöschter Kalk.

Man erkennt den gebrannten Kalk als solchen an dem so eben beschriebenen Verhalten zu Wasser, der alkalischen Reaction der milchigen Flüssigkeit, der Unschmelzbarkeit beim Erhitzen in der Löthrohrflamme und dem dabei sich entwickelnden blendend weissen Lichte. Er ist um so reiner, je weniger ungelöst zurückbleibt, wenn er fein zerrieben mit concentrirtem Essig oder stark verdünnter Salzsäure in Uebermaass digerirt wird.

§ 315. Kalkwaser. Die Auflösung des gebrannten Kalks in Wasser ist unter dem Namen Kalkwasser (*Aqua Calcis s. Calcariae*) officinell, und wird am besten auf die Weise bereitet, dass man 1 Pfund frisch gebrannten Kalk in eigrossen Stücken in einem irdenen Topfe mit soviel Wasser übergiesst, dass dieses darüber steht, den Topf bedeckt und bei Seite stellt, bis der Kalk vollständig zu einem gleichmässigen dicken Brei zerfallen ist. Man fügt hierauf unter Umrühren mit einem eisernen Spatel noch 30—40 Pfund Wasser zu, giesst nach kurzer Weile die milchigte Flüssigkeit von dem gröbern Bodensatze in eine passende grosse Flasche ab, verschliesst diese mit einem gut schliessenden Propfen und stellt sie zum Abklären bei Seite. Nach 12 bis 24 Stunden lässt man mittelst eines Hebers die klare Flüssigkeit in das Standgefäss abfliessen. Auf den Bodensatz in der Flasche giesst man eine neue Portion Wasser auf, schüttelt um, verschliesst und setzt bei Seite, bis der Inhalt des Standgefässes verbraucht ist. Das Aufgiessen frischen Wassers kann in ähnlicher Weise noch mehrere Male wiederholt werden. Nach 10—12maliger Wiederholung wird die Flasche vollständig entleert und wie zuvor mit frischer Kalkmilch gefüllt. — Man unterschied früher *Aqua Calcis prima*, *secunda* und *tertia*, worunter man die verschiedenen Auslaugeflüssigkeiten verstand, welche durch successives Uebergiessen des Kalks mit neuen Portionen Wasser, nachdem man die vorhergehende abgelassen hatte, gewonnen wurden. Das dritte Kalkwasser wurde als milder in seinen Wirkungen vorzugsweise angewandt. Durch Kuhlmann ist zuerst nachgewiesen worden, dass diese Unterscheidung keineswegs unbegründet ist, besonders, wenn der zur Bereitung des Kalkwassers benutzte gebrannte Kalk, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht Kalkwasser.

aus reinem Kalkspath oder Marmor, sondern aus thonigem Kalkstein gewonnen worden. Dieser letztere enthält stets grössere oder geringere Mengen von kieselsaurem Kali, welches in der Hitze vom Kalk aufgeschlossen und zersetzt wird, so dass bei der Einwirkung des Wassers das Kali als kaustisches Kali gelöst wird, das natürlicherweise in die ersten Auslaugeflüssigkeiten übergeht und deren Aetzkraft vermehrt.

Eigenschaften des Kalkwassers. Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, schmeckt laugenhaft, bräunt Curcumapapier und bläuet rothes Lackmuspapier. Es enthält ungefähr $\frac{1}{800}$ Kalk gelöst und trübt sich beim Erwärmen, indem ein Theil des aufgelösten Kalkes sich ausscheidet, da letzterer in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Dem Zutritte der Luft blossgegeben, absorbirt es Kohlensäure, wird trübe und lässt kohlensauren Kalk fallen, was so lange fortdauert, als sich noch freier Kalk im Wasser befindet; es muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. In Flüssigkeiten, welche freie oder gebundene Kohlensäure, freie Arsen- oder arsenige Säure, freie Phosphor-, Klee- und Weinsäure enthalten, bringt Kalkwasser Niederschläge hervor, welche Verbindungen des Kalks mit der respectiven Säure sind und sich mehr oder weniger in überschüssiger Säure lösen. Aus Flüssigkeiten, welche Talk- und Thonerde oder irgend ein schweres Metalloxyd aufgelöst enthalten, schlägt es diese in Folge der grösseren Anziehung des Kalks zu der auflösenden Säure nieder, und die Flüssigkeit enthält dann Kalksalz in Auflösung.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Kalkwasser als solches speciell an der alkalischen Reaction, an der Trübung, welche es beim Einblasen von Luft aus den Lungen erleidet, wobei es seine Alkalität verliert, und dem Verschwinden dieser Trübung beim Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Baryt- und Strontianwasser). Es besitzt die gehörige Concentration, wenn es beim Erwärmen trübe wird, gegenfalls es zu wenig Kalk aufgelöst enthält.

2. Kohlensaurer Kalk.

$CaOCO^2 = 50.$

(Kohlensaures Calciumoxyd, *Calcaria carbonica, Carbonas calcicus.*)

Kohlensaurer Kalk. § 316. Der **kohlensaure Kalk** kommt in der Natur in grosser Menge unter verschiedenen Formen und in verschiedener Reinheit vor, so krystallisirt in Formen, welche ein stumpfes Rhomboëder (3- und 3gliedrig) oder eine gerade rhombische Säule (2- und 2gliedrig) zur Grundform haben. Den ersteren, bei weitem der häufigste, nennt man **Kalkspath**, den letzteren **Arragonit**. Beide sind auf nassem Wege und zwar der erste bei gewöhnlicher Temperatur, der letztere in der Wärme entstanden, doch sind beide wasserleer. Ferner kommt der kohlensaure Kalk

häufig auch körnig-krystallinisch vor (Marmor, Tropfstein), erdig (Kreide) und dicht (Kalkstein); letzterer enthält die meisten fremden Einmengungen (Thon, kohlensaure Magnesia, Eisen- und Manganoxyd). Endlich macht kohlensaurer Kalk auch den Hauptbestandtheil vieler thierischer Theile, so der Korallen, Austerschaalen, Muschelschaalen, Eierschaalen, Krebssteine u. s. w. aus, und in der That soll auch der arzneilich angewandte kohlensaure Kalk von Austerschaalen hergenommen werden, welche zu diesem Behufe mit Wasser abgekocht, mit Bürsten von den Unreinigkeiten befreit, dann gut abgewaschen, getrocknet und schliesslich in feines Pulver verwandelt werden sollen. Sie führen dann den Namen *Conchae praeparatae*, und enthalten also gereinigt durchschnittlich 98 % kohlensauren Kalk, das Uebrige wird von phosphorsaurem Kalk und eiweissartiger Substanz ausgemacht.

Animalischer kohlensaurer Kalk.

Auf künstlichem Wege erhält man chemisch-reinen kohlensauren Kalk durch Fällung einer Auflösung von reinem Chlorcalcium mittelst einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welcher man ebensoviel Salmiakgeist zugefügt, als festes Salz aufgelöst worden. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser vollständig ausgesüsst, endlich getrocknet. So bereitet ist der kohlensaure Kalk ein blendendweisses Pulver, in reinem Wasser unlöslich, dagegen löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, und zwar lösen nach den Untersuchungen von Lassaigne 1136 Th. bei + 10° C. mit Kohlensäuregas gesättigtes Wasser 1 Th. kohlensauren Kalk auf. Alles Quellwasser enthält daher auch in Folge des nie fehlenden Gehalts an Kohlensäure eine diesem Gehalt entsprechende Menge kohlensauren Kalk gelöst. Wird solches Wasser zur Trockene verdampft und der Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, so bleibt der kohlensaure Kalk nebst etwas kohlensaurer Magnesia, Eisenoxyd und Kieselsäure ungelöst zurück. Verdünnte Essigsäure nimmt die beiden ersteren auf; aus dieser Lösung kann dann der Kalk mittelst Kleesäure niedergeschlagen werden, während die Magnesia nicht gefällt wird. — Durch Glühhitze wird der kohlensaure Kalk in Kalk und Kohlensäure zersetzt; durch dieses Verhalten unterscheidet sich der kohlensaure Kalk wesentlich vom kohlensauren Baryt und Strontian, und es beruht darauf der Vorgang beim Kalkbrennen.

Chemisch-reiner kohlensaurer Kalk.

Man erkennt den kohlensauren Kalk als solchen auf trocknem Wege an dem blendend weissen Lichtscheine, welchen er beim Erhitzen auf Kohle oder Platindraht vor dem Löthrohre entwickelt, und der stark alkalischen Reaction des Rückstandes; auf nassem Wege an der unter Aufbrausen erfolgenden Auflösung in verdünnter Essigsäure, dem Ungetrübtbleiben der Auflösung durch Gypswasser und der starken Trübung durch Kleesäure. —

Erkennung und Prüfung.

Prüfung des kohlensauren Kalks.

Die Reinheit giebt sich kund: durch vollständige Auflösung in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure — ein Rückstand: Gyps, Thon u. s. w.; — durch Ungetrübtbleiben der Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser, und durch keine oder eine nur sehr geringe weissliche oder grünliche Trübung (durch geringfügige Spuren von Eisen veranlasst) beim Zusatz von Ammoniak zu der mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten Lösung. Ein reichlicher Niederschlag verräth ein thierisches Kalksalz mit überwiegendem phosphorsauren Kalk, z. B. Knochen- oder Hornasche (*Cornu Cervi ppt.*).

3. Phosphorsaurer Kalk.

$3CaO, cPO^5 = 156.$

(Knochenerde, *Calcaria phosphorica, Calcaria phosphorica animalis s. tribasica, Phosphas tricalcicus, Terra Ossium.*)

Phosphorsaurer Kalk.

§ 317. Der dreibasisch-phosphorsaure Kalk, welcher den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes der höheren Thiere und des Hirschhorns ausmacht (vergl. S. 140), war ehemals als *Cornu Cervi ustum ppt.* officinell, und ist in neuerer Zeit unter obigem Namen wieder als Arzneimittel empfohlen worden. Man gewinnt ihn zu diesem Zwecke am geeignetsten rein, indem man in heisser, mit der dreifachen Menge Wassers verdünnter reiner Salzsäure gepulverte weiss gebrannte Knochen, soviel als die Säure aufzunehmen vermag, auflöst, die erkaltete Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salmiakgeist bis zur schwachen alkalischen Reaction versetzt, den entstandenen Niederschlag auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand sammelt und nach Abfluss der Flüssigkeit zwischen zinnernen Pressplatten vorsichtig auspresst. Der ausgepresste Niederschlag wird von Neuem in destillirtem Wasser vertheilt und damit in derselben Weise, wie eben angegeben, verfahren. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt. Darauf wird der Niederschlag vollends ausgetrocknet und zum feinsten Pulver zerrieben. Das also gewonnene Präparat hat, wenn es bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet worden, eine, den Verhältnissen $3CaO, PO^5 2HO$ entsprechende Zusammensetzung, enthält somit in 100 Th. 48,28 Kalk, 41,38 Phosphorsäure und 10,34 Wasser.

Auflösungsmittel desselben.

Der dreibasisch-phosphorsaure Kalk ist in reinem Wasser unlöslich, etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser und ebenso in Wasser, welches gewisse Salze, z. B. Kochsalz, Salmiak und selbst manche organische Substanzen, aufgelöst enthält. Durch verdünnte Salpetersäure, Salzsäure und auch Essigsäure wird er in reichlicher Menge aufgenommen, durch kohlensaure Alkalien nur höchst unvollständig zersetzt.

Man erkennt den phosphorsauren Kalk als solchen: *a*) in Betreff der Phosphorsäure: man löst eine sehr geringe Menge in

verdünnter Salzsäure auf, erhitzt die Lösung bis zum Sieden und fügt aufgelöstes molybdänsaures Ammoniak hinzu — die Mischung färbt sich gelb und es entsteht ein gelber Niederschlag; *b*) in Betreff des Kalks: man erwärmt eine kleine Probe mit etwas destillirtem Essig, filtrirt und fügt zu dem Filtrate aufgelöste Kleesäure. Man kann ausserdem noch folgendermaassen verfahren: Man zerreibt in einem kleinen Mörser mit Ausguss eine kleine Probe davon mit etwas, mit gleichviel Wasser verdünnter Schwefelsäure, fügt dann starken Weingeist hinzu, filtrirt und süsst den Rückstand im Filter (*a*) mit etwas schwächerem Weingeist aus. Man verdünnt das weingeistige Filtrat mit Wasser, lässt den Weingeist verdunsten, versetzt den Rückstand mit Salmiakgeist, filtrirt abermals und prüft das Filtrat nun mit einer ammoniakalischen Lösung von Bittersalz — ein reichlicher Niederschlag giebt die Phosphorsäure zu erkennen. Zur Erkennung des Kalks wird der vom Weingeist nicht aufgenommene Inhalt des Filters (*a*) mit heissem Wasser übergossen und das Durchfliessende mit aufgelöstem kleesauren Ammoniak geprüft — ein weisser Niederschlag ist kleesaurer Kalk.

Erkennung des phosphorsauren Kalks.

Die Reinheit ergiebt sich, wenn die mittelst verdünnter Salzsäure bewirkte Lösung beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser weder sogleich (aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbare Schwermetalle), noch beim Erwärmen (Arsensäure), noch endlich nach dem Zusatze von aufgelöstem essigsauren Natron (Zink) getrübt, und ebenso auch durch Zusatz von Ammoniak zu der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit keine andere Trübung, als eine rein weisse veranlasst wird. Eine schwache Färbung des Niederschlags in das Grünliche, von einer Spur Eisen herrührend, macht übrigens das Präparat zur arzneilichen Anwendung nicht untauglich.

Dessen Prüfung.

4. Schwefelsaurer Kalk.

$CaO\,SO^3 = 68$ und $CaO\,SO^3\,2HO = 86$.

(*Calcaria sulfurica, Sulfas calcicus.*)

§ 318. Der **schwefelsaure Kalk** kommt im Mineralreiche unter verschiedenen Formen vor, so wasserleer, obwohl nicht sehr häufig, und führt in solchem Zustande im Mineralsysteme den Namen **Anhydrit**, viel häufiger aber wasserhaltig, und wird dann **Gyps** genannt. Der Gyps findet sich entweder krystallisirt (Gypsspath, Marienglas, Fraueneis), oder körnig-krystallinisch (Gypsstein, Alabaster) vor. Im reinsten Zustande ist er vollkommen weiss und enthält in 100 Th. 32,56 Kalk, 46,51 Schwefelsäure und 20,93 Wasser. Das Wasser ist zur Hälfte als Krystallwasser, zur Hälfte als salinisches Wasser darin enthalten. Das erstere entweicht schon bei einer Temperatur innerhalb 100 und 120° C., das letztere kann nur durch eine allmälige Erhiz-

Schwefelsaurer Kalk.

zung bis zu 250° C. vollständig entfernt werden. Solchen entwässerten Gyps nennt man **gebrannten Gyps**. Er hat die Eigenschaft, mit Wasser zu einem Brei angerührt, das verlorene Wasser allmälig wieder aufzunehmen, sich dabei auszudehnen, und in Folge dessen mehr oder weniger schnell zu einer festen Masse zu erstarren. Es beruht hierauf die vielfache Anwendung des gebrannten Gypses zur Darstellung von Formen, Abgüssen, Mörtel, Kitt u. s. w. Wird der Gyps weit über die zu seiner Entwässerung nöthige Temperatur erhitzt, so schmilzt er und nimmt beim Erkalten die krystallinische Structur des Anhydrits an und ist nun nicht mehr fähig, in Berührung mit Wasser letzteres aufzunehmen und damit zu erhärten. Man nennt solchen überhitzten Gyps **todtgebrannt**. Mit Kohle geglüht, wird der Gyps zu Schwefelcalcium desoxydirt ($CaO SO^3 + 4C = CaS + 4CO$).

Gebrannter Gyps.

Der Gyps bedarf gegen 400 Th. reines Wasser zur Lösung, und zwar ist die Löslichkeit bei + 35° am grössten, darüber und darunter etwas geringer. In salzsäure- und salpetersäurehaltigem Wasser ist er in grösserer Menge löslich, ebenso auch in kochsalzhaltigem Wasser. In Weingeist ist er unlöslich. Durch kohlensaure Alkalien, selbst kohlensaures Ammoniumoxyd, wird er leicht und vollständig zersetzt. Es entsteht schwefelsaures Alkali und kohlensaurer Kalk.

Auflöslichkeit des Gypses.

Man erkennt den Gyps als solchen leicht, wenn man etwas davon mit Wasser kocht, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat einerseits mit Kleesäure, andererseits mit Chlorbaryumlösung prüft. Im ersten Falle entsteht eine Trübung, welche durch Essigsäure nicht hinweggenommen wird, im zweiten eine Trübung, welche durch Salzsäure nicht verschwindet.

Dessen Erkennung.

5. Unterchlorigsaurer Kalk.

$CaOClO$.

(*Calcaria hypochlorosa, Hypochloris calcicus.*)

Chlorkalk.

§ 319. Der **unterchlorigsaure Kalk** bildet den wesentlichen Bestandtheil des sogenannten **Chlorkalks** (*Calcaria chlorata*) oder **Bleichkalks** und ist auch ausschliesslich nur in dieser Form in Anwendung. Der Chlorkalk wird im Grossen in eigenen Fabriken bereitet, indem man Chlorgas durch pulveriges Kalkhydrat absorbiren lässt und dabei alle Erwärmung, welche die Bildung von chlorsaurem Kalk (vergl. S. 120) veranlassen würde, möglichst wermeidet. Es findet hierbei eine chemische Wechselwirkung zwischen je 2 Aeq. Chlor und Calciumoxydhydrat statt, in Folge deren 1 Aeq. Clorcalcium und 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk entstehen, nämlich

$$2CaOHO + 2Cl = CaCl + CaOClO + 2HO.$$

Ein solches Präparat würde gegen 49 % Chlor enthalten. Dieses wird aber niemals erreicht, weil dem Präparat stets mehr oder weniger basisches Chlorcalcium beigemengt bleibt. Der höchste Chlorgehalt, welchen man erzielt, ist 32 %; demnach sind in einem solchen Chlorkalk Calcium, Sauerstoff und Wasser je zu 1, das Chlor zu ½ Aeq. enthalten, oder es ist darin 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk mit 1 Aeq. vierfach gewässertem zweifachbasischen Chlorcalcium verbunden (= CaOClO + CaCl 2 CaO 4HO), was in Procenten ausgedrückt 32,0 Chlor, 51,6 Kalk u. 16,4 Wasser giebt. Der Chlorkalk des Handels zeigt aber mehrentheils auch diesen Chlorgehalt nicht, was einerseits daher rührt, dass bei der Fabrikation das Kalkhydrat in einem grösseren Verhältnisse angewandt wird, andererseits, dass im Grossen auch jener Chlorgehalt schwierig und nur mit Hilfe rotirender Vorrichtnugen, die nicht in allen Fabriken eingeführt, erzielt, auch nicht immer die Temperatur niedrig genug erhalten werden kann, um einen Verlust an bleichendem Chlor durch Bildung von chlorsaurem Kalk zu vermeiden. Chlorkalk.

Der Chlorkalk ist ein weisses körniges Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure; mit 10 Th. Wasser angerührt, tritt es an diese die löslichen Gemengtheile, unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium nebst etwas Kalkhydrat ab, während der grösste Theil des letzteren ungelöst zurückbleibt. Der filtrirte wässerige Auszug ist fast farblos, von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack. Rothes Lackmuspapier wird bei der ersten Berührung dadurch gebläuet, nach kurzer Zeit aber gebleicht. Säuren, auch die schwächsten, im Ueberschuss angewandt, entwickeln daraus Chlor unter Bildung eines Calciumoxydsalzes, daher auch Chlorkalk in Verbindung mit Säuren dem freien Chlor vollkommen ähnlich bleichend, desinficirend und oxydirend wirkt. Lässt man aber die Säure (Schwefel- oder Salpetersäure) in stark verdünntem Zustande in einem sehr dünnen Strahle und nur in solcher Menge zu der wässerigen Chlorkalklösung treten, dass sie höchstens den Kalk des unterchlorigsauren Salzes zu neutralisiren vermag, so bleibt das beigemischte Chlorcalcium unzersetzt und nur die unterchlorige Säure wird frei und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Der Einwirkung der Wärme oder auch des directen Sonnenlichts ausgesetzt, entwickelt die Chlorkalklösung Sauerstoffgas und hält zuletzt nur noch Chlorcalcium und chlorsauren Kalk gelöst, nämlich Dessen Eigenschaften.

$$5\,CaOClO = 4\,CaCl + CaOClO^5 + 4\,O.$$

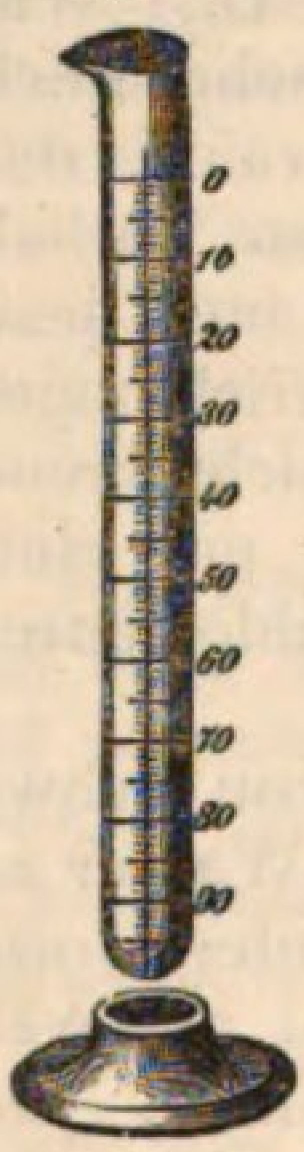
Manganhyperoxyd, Eisen- oder Kupferoxyd mit Chlorkalklösung zusammengebracht, veranlassen Entwickelung von Sauerstoffgas, bis nur noch Chlorcalcium übrig ist.

Man erkennt den Chlorkalk an dem eigenthümlichen Geruche und der Chlorentwickelung beim Zusammenbringen mit irgend Erkennung.

Werthbestimmung des Chlorkalks.

einer verdünnten Säure. Die Güte, d. h. den Gehalt an wirksamem Chlor, ermittelt man folgendermaassen: man bereitet sich eine Lösung von 16 Gran. krystallinischem schwefelsauren Eisenoxydul (wie man solches durch Fällung einer gesättigten wässerigen Lösung des Salzes durch Weingeist erhält) in einer Unze destillirten Wassers, zu welcher man nach geschehener Lösung noch eine halbe Unze officinelle verdünnte Schwefelsäure (1 Säure auf 5 Wasser) zufügt, andererseits wägt man 25 Gr. von dem zu prüfenden Chlorkalk ab, zerreibt diesen in einem Mörser mit Ausguss mit 1 Unze Wasser zu einem zarten Brei, giesst diesen in die 100theilige Messröhre (Fig. 98), spült den Mörser zu wiederholten Malen mit so viel Wasser nach, als erfordert wird, um die Messröhre bis 0 anzufüllen, giesst dann den ganzen Inhalt in den Mörser zurück und aus diesem wieder in den Cylinder. Man lässt eine kurze Weile absetzen und giesst darauf davon in kleinen Portionen zu der zuerst erwähnten Eisenoxydullösung unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu, bis das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd übergeführt ist. Ob dieses geschehen, ermittelt man dadurch, dass man nach jedesmaligem Zufügen der Chlorkalklösung zu der Vitriollösung mittelst des zum Umrühren dienenden Glasstabes etwas von der Mischung mit einem der auf einer Glasplatte verbreiteten Tropfen von in Wasser gelöstem Kalium-Eisencyanid (rothem Blutlaugensalz) zusammenbringt — so lange hierbei nach eine Bläuung eintritt, ist die Oxydation noch unvollendet und es muss noch abermals Chlorkalklösung zugefügt werden. Nachdem die vollständige Oxydation erreicht worden, liest man ab, wie viel zu diesem Zwecke von der Chlorkalklösung nöthig gewesen — je 1 Vol. entspricht $^1/_4$ Gr. trockenen Chlorkalks, 20 Vol. folglich = 5 Gr. In der verbrauchten Gesammtmenge sind 2 Gr. wirksamen Chlors enthalten gewesen. Es ist nämlich 1 Aeq. krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls

Fig. 98.



Aetiologie des Vorgangs.

$$(Fe\,O\,SO^3 7\,HO = 28 + 8 + 40 + 63) = 139$$

und erfordert zur vollständigen Oxydation $^1/_2$ Aeq. Sauerstoff = 4, welchem $^1/_2$ Aequiv. Chlor = 17,75 gleichwerthig ist, folglich 139 : 17,75 = 16 : 2. Gesetzt man habe 30 Vol. von der Chlorkalklösung, = 7,5 trockenen Chlorkalks, verbraucht, so verhalten sich 7,5 : 2 = 100 : 26,66..., d. h. der geprüfte Chlorkalk enthält $26\,^2/_3$ % wirksamen Chlors. Der Sicherheit wegen kann man leicht mit der rückständigen Chlorkalklösung die Prüfung noch einmal wiederholen. — Der Vorgang bei dieser Prüfung ist genau derselbe wie bei der Prüfung des Chlorwassers. S. 117.

6. Chlorcalcium.

$CaCl = 55{,}5$ und $CaCl6HO = 109{,}5$.

(Salzsaurer Kalk, *Chloretum calcicum, Calcium chloratum, Calcaria muriatica.*)

§ 320. Der Rückstand von der Bereitung des Salmiakgeistes mittelst Salmiaks und Aetzkalks besteht im Wesentlichen aus Chlorcalcium und Kalkhydrat. Um diesen Rückstand auf Chlorcalcium zu verwerthen, verdünnt man ihn in einem eisernen Kessel mit einer hinreichenden Menge Wasser, erwärmt und colirt. Die Flüssigkeit wird dann bis zur Trockne eingekocht, die trockene Masse (eingedampftes rohes Chlorcalcium) in einem irdenen Tiegel allmälig bis zum feuerig-flüssigen Fluss erhitzt und darauf auf eine eiserne Platte ausgegossen. Die erstarrte Masse (geschmolzenes rohes Chlorcalcium) wird in einem porcellanenen Gefässe mit der vierfachen Menge destillirten Wassers übergossen, durch öfteres Umrühren die Lösung befördert, diese dann filtrirt und die klare farblose Flüssigkeit bei kleineren Mengen in einer Porcellanschaale, bei grösseren in einem blanken, eisernen Kessel verdunstet. Wird das Verdunsten bei Siedehitze in einem eisernen Kessel ausgeführt, der Kessel vom Feuer entfernt, sobald der Siedepunkt bis auf 130° C. gestiegen, und der Inhalt dann bis zum Erkalten gerührt, so hält das also gewonnene krystallinische Pulver 6 Aeq. oder sehr nahe 50 % Wasser zurück. Wird die Erhitzung bis auf 200° C. gesteigert, so entweichen noch $^2/_3$ von diesem Wasser, und die rückständige Masse enthält davon nur $24\,^1/_2$ %. Bei noch stärkerem, bis nahe zum Glühen des Kesselbodens gesteigertem Erhitzen geht auch dieses Wasser fast vollständig weg, und es bleibt wasserleeres Chlorcalcium als eine weisse poröse Masse zurück, welche in starker Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten zu einer durchscheinenden dichten Masse von krystallinisch-körnigem Gefüge erstarrt. Bei dieser feuerigen Schmelzung wird aber ein geringer Theil des Chlorcalciums durch Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit zersetzt und etwas Calciumoxyd erzeugt, daher die wässerige Lösung dann alkalisch reagirt, was mit der Lösung der nicht geschmolzenen Verbindung nicht der Fall ist. Chlorcalcium.

Das wasserleere Chlorcalcium wird vom Wasser unter Wärmeentwickelung, das krystallwasserhaltige unter Wärmeverschluckung (Kälteerzeugung) aufgelöst. Sehr bedeutend ist besonders die Kälteerzeugung, wenn pulverförmiges 6 Aeq. Krystallwasser enthaltendes Chlorcalcium mit Schnee zusammengebracht wird, so dass mit 400 Grmm. dieses Chlorcalciums und 300 Grmm. ganz trockenen Schnees 700 Grmm. Quecksilber binnen 40—50 Minuten zum Erstarren gebracht werden können, wenn das Wetter trocken und die Temperatur 0° ist. Das Chlorcalcium ist eine sehr hygroskopische Substanz, daher es auch sehr häufig zum Chlorcalcium als Wärme entwickelndes und als Kälte erzeugendes Mittel.

Chlorcalcium als entwässerndes Mittel.

Austrocknen von Gasen (Ammoniakgas ausgenommen, welches davon absorbirt wird), zur Herstellung einer vollkommen trockenen Atmosphäre innerhalb begrenzter Räume und in Folge dessen zum Austrocknen von Substanzen innerhalb solcher Räume, um dieselben ohne Beeinträchtigung ihrer Güte in einem pulverisirbaren Zustande zu erhalten (z. B. Castoreum, Safran), benutzt wird. Auch zum Entwässern von Weingeist wird es häufig angewandt, da es das aufgenommene Wasser erst bei einer den Siedepunkt des ersteren weit übersteigenden Temperatur abgiebt. Auch ist es selbst in Weingeist sehr löslich und geht sogar damit eine krystallisirbare Verbindung ein, worin auf 1 Aeq. Chlorcalcium 2 Aeq. Weingeist = 59 % enthalten sind, und diesen bei einer Temperatur weit über 100° C. noch zurückhält. In Aether ist das Chlorcalcium unlöslich. — Behufs der Anwendung des Chlorcalciums als Entwässerungsmittel reicht in den meisten Fällen das durch Ausziehen des Rückstandes vom Salmiakgeiste mit Wasser und Einkochen der filtrirten Flüssigkeit in einem eisernen Kessel gewonnene Präparat aus.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Chlorcalcium als solches an dem Verhalten der filtrirten Lösung von 1 Th. desselben in ungefähr 500 Th. Wasser gegen verdünnte Schwefelsäure, Kleesäure und Silberlösung. Das erstere Reagens ist ohne Wirkung, die beiden letzteren bringen Niederschläge hervor, welche durch concentr. Essig nicht aufgelöst werden.

Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in doppelt soviel destillirtem Wasser zu einer klaren neutralen Flüssigkeit, welche weder durch Weingeist noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt wird, sowohl vor, als auch nach dem Zusatz von Aetzammoniak.

7. Schwefelcalcium.

(Kalkschwefelleber, *Calcium sulfuratum, Sulfuretum calcicum, Hepar sulfuris calcareum.*)

Schwefelcalcium.

§ 321. Schwefelcalcium (CaS) wird rein erhalten, wenn über in einer Porcellanröhre bis zum Glühen erhitzten reinen Kalk Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Es entsteht Wasser und Schwefelcalcium ($CaO + HS = HO + CaS$). Ein für die praktische Anwendung hinreichend reines Präparat kann auf folgendem kürzeren Wege gewonnen werden.

a) Fein gemahlener gebrannter Gyps wird mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{3}$ feingepulverter Kohle oder noch besser Kienruss innig gemengt, das Gemeng in einen irdenen Tiegel gefüllt und letzterer in einem Töpferofen einer mehrstündigen Glühhitze ausgesetzt. Der schwefelsaure Kalk wird unter Bildung von Kohlenoyxd und Kohlensäure zu Schwefelcalcium reducirt.

b) Man bereitet ein inniges Gemeng aus feingepulvertem gebrannten Kalk (wie man ihn durch mässiges Glühen von zu Staub gelöschtem Kalk erhält) und halb so viel Schwefel, füllt dieses fest in einen Tiegel ein, bedeckt das Gemenge mit einer dünnen Lage von Kalkpulver, legt einen Deckel auf und erhitzt den Tiegel allmälig von unten nach oben bis zum Glühen. Hierbei wird das Calciumoxyd (Kalk) zu $^3/_4$ in Schwefelcalcium und zu $^1/_4$ in schwefelsauren Kalk verwandelt, nämlich Schwefelcalcium.

$$4CaO + 4S = CaOSO^3 + 3CaS.$$

Man lässt erkalten, nimmt die obere Decke hinweg und verwahrt das Präparat in einem wohlzuverschliessenden Glase.

Das auf trockenem Wege gewonnene Schwefelcalcium ist ein grauweisses oder röthlichweisses Pulver, welches zwischen 400 bis 500 Th. Wasser zur Lösung bedarf, dabei aber zum Theil in Kalkhydrat und Calciumsulfhydrat zerfällt. Die Auflösung ist farblos, wird aber allmälig durch Einwirkung der Luft gelblich, reagirt alkalisch, riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, welcher sich auch beim Zusatze einer Säure gasförmig entwickelt.

Man erkennt die Kalkschwefelleber am äusseren Ansehen und dem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren. Die gute Beschaffenheit wird bedingt durch eine möglichst vollständige und von reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas begleitete Auflösung in verdünnter Salzsäure.

§ 321. Werden Schwefelcalcium, Schwefel und Wasser anhaltend gekocht, so wird noch eine grosse Menge Schwefel aufgelöst, und die rothgelbe Flüssigkeit enthält nun Fünffach-Schwefelcalcium (CaS^5), welches in Wasser leicht löslich ist. Dieselbe Schwefelungsstufe bildet sich ebenfalls, wenn Kalkmilch mit Schwefel gekocht wird, gleichzeitig ist dann aber in der Flüssigkeit auch unterschwefeligsaurer Kalk ($CaOS^2O^2$) enthalten, welcher jedoch während des Kochens zum grössten Theile in schwefeligsauren Kalk und Schwefel zerfällt, nämlich Fünffach-Schwefelcalcium.

$$3CaO + 12S + Aq. = CaOS^2O^2 + 2CaS^5.$$

Leitet man in mit Wasser zu einem dünnen Brei feinzerrührtes Schwefelcalcium Schwefelwasserstoffgas ein, so lange dieses noch absorbirt wird, so wird das Schwefelcalcium zum grössten Theil in Calcium-Sulfhydrat = $CaS, HS + Aq.$ verwandelt, welches, wie zuerst Böttger nachgewiesen, ein treffliches Enthaarungsmittel ist und das aus Aetzkalk, Operment und Wasser bereitete sogenannte *Rhusma Turcorum* vollständig ersetzt. Letzteres ist ein Gemeng aus schwefelarsenigsaurem Schwefelcalcium und arsenigsaurem Kalk, nämlich *Rhusma*

$$4CaO + 2AsS^3 + Aq. = 3CaS, AsS^3 + CaOAsO^3.$$

21. Magnesium.

Mg = 12.

Magnesium. § 322. Das **Magnesium** oder **Magnium** ist die metallische Grundlage der Magnesia, deren Eigenthümlichkeit und Verschiedenheit vom Kalk zuerst von Black (1755) unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Der Ursprung des Namens Magnesia, von welchem der Name des Metalls abgeleitet worden, ist unbekannt. Dieses wurde zuerst von Davy 1808 auf elektro-chemischem Wege aus dem Oxyde, später von Bussy aus der Chlorverbindung mittelst Kalium, und in neuester Zeit von Bunsen aus derselben Verbindung mittelst des elektrischen Stroms abgeschieden. Es ist silberweis, metallglänzend, hart und dehnbar, verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blendend weissem Lichte zu Magnesiumoxyd (Magnesia), besitzt ein spec. Gewicht = 1,8, zersetzt Wasser erst in der Siedehitze, sich in Magnesiumoxydhydrat umwandelnd, welches von Wasser nur äusserst wenig gelöst wird. Das Magnesiumoxyd selbst findet sich im Mineralreiche ziemlich häufig vor, und zwar in Verbindung mit Säuren, so mit Kieselsäure im Speckstein oder Talk (daher der Name Talkerde), im Asbest, Meerschaum, Serpentin u. v. a., mit Kohlensäure im Magnesit, Dolomit und Bitterspath, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure in den sogenannten Bitterwässern, deren bittersalziger Geschmack eben durch den Gehalt an diesen Salzen bedingt wird, daher auch der Name Bittererde, womit man zuweilen das Magnesiumoxyd bezeichnet. Auch im organischen Reiche fehlt das Magnesium nicht; in den stärkemehlhaltigen Samen, besonders deren Hülsen, ist es als phosphorsaures Salz in reichlicher Menge enthalten, daher auch dieses letztere nicht selten zur Bildung von Concrementen im thierischen Körper Veranlassung giebt.

Dessen Vorkommen

Magnesiumsalze. § 323. Das **Magnesiumoxyd**, MgO, die einzige Sauerstoffverbindung des Magnesiums, bildet die Grundlage der **Magnesium-Sauerstoffsalze**, wovon besonders diejenigen, welche Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure enthalten, in Wasser leicht löslich sind. Die neutrale Lösung wird gefällt vollständig durch ätzende fixe Alkalien, unvollständig durch kohlensaure fixe Alkalien und durch Aetzammoniak, gar nicht durch kohlensaures Ammoniak (Unterschied von Kalk, Baryt, Strontian, Thonerde und den meisten Schwermetalloxyden), eben so auch nicht durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (fernerer Unterschied von den Schwermetallen), wohl aber bei vorwaltendem ätzenden und kohlensauren Ammoniak durch Phosphorsäure. Dieser letztere Niederschlag ist wasserhaltiges *c*phosphorsaures Ammonium-Magnesiumoxyd ($AmO\,2\,MgO, PO^5 + 12\,HO$) und seine Bildung für die Magnesia charakteristisch. Durch Glühen wird diese Verbindung in zweibasische *b*phosphorsaure Magnesia = $2\,MgO, b\,PO^5 = 40 + 72 = 112$ übergeführt, deren Gewichts-

menge, durch 2,8 getheilt, als Quotienten die dieser Gewichtsmenge entsprechende Menge Magnesia giebt, denn $\frac{112}{40} = 2{,}8$, folglich $\frac{112}{2{,}8} = 40$. Die in Wasser unlöslichen Magnesiasalze werden durch Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure aufgelöst, mit Ausnahme gewisser kieselsaurer Verbindungen, z. B. Talk. Durch anhaltendes Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron werden sie zersetzt, die Säure geht an das Kali und die Talkerde wird abgeschieden und kann nun nach vorgängigem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in der vorbeschriebenen Weise erkannt werden. — Befeuchtet man reine Talkerde oder ein farbloses Talkerdesalz, gleichviel löslich oder unlöslich, mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobalt und erhitzt dann die Probe durch die Löthrohrflamme stark, so bekommt sie eine blass röthliche Farbe. Diese Reaction ist für die Talkerde ebenfalls charakteristisch, wird aber leicht durch die Gegenwart anderer Basen unwahrnehmbar gemacht. Erkennung der Magnesiumsalze.

1. Gebrannte Magnesia.

$MgO = 20$.

(Magnesiumoxyd, *Magnesia usta, Oxydum magnesicum.*)

§ 324. Ein mehr hoher als weiter unglasirter Topf wird mit gesiebter weisser Magnesia, sogenannter kohlensaurer Magnesia, fest angefüllt, mit einem passenden Deckel bedeckt, darauf in einem Windofen auf ein mehrere Zoll hohes, als Untersatz dienendes Ziegelstück gestellt, mit Kohlen umgeben, allmälig bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und dabei so lange erhalten, bis eine aus der Mitte genommene Probe, nachdem sie mit reinem Wasser zu einer Milch angerührt worden, beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure kein Aufbrausen mehr wahrnehmen lässt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer heraus, setzt ihn zum Erkalten auf einen heissen Ziegelstein und ersetzt ihn durch einen zweiten bereits beschickten und erwärmten, und fährt so fort, bis die gewünschte Menge des Präparats angefertigt ist. Letzteres wird nach dem Erkalten in mit Korkstöpseln verschliessbare Gläser gefüllt und aufbewahrt, es wird zwischen 40 und 43 % von der angewandten weissen Magnesia betragen. Das Fortgegangene ist Kohlensäure und Wasser. Gebrannte Magnesia.

Die gebrannte Magnesia ist ein vollkommen weisses, sehr lockeres (besonders wenn die Erhitzung nicht übermässig hoch gesteigert und lange unterhalten worden ist), geruch- und geschmackloses Pulver, nicht schmelzbar, aus 60,29 Magnesium und 39,71 Sauerstoff bestehend, und in Wasser, besonders heissem, sehr wenig löslich, erhitzt sich auch nicht damit. Säuren und saure Salze werden davon vollkommen neutralisirt, sie ist daher Deren Eigenschaften.

Gebrannte Magnesia.

auch das zweckmässigte Gegenmittel gegen saure Gifte. Salze, welche ein organisches Alkali oder ein Schwermetall als Grundlage enthalten, werden davon zersetzt. — Die bei sehr heftigem und anhaltendem Feuer gebrannte Magnesia ist weit dichter und wird von Säuren langsam gelöst. Zuweilen erscheint sie in Masse gesehen röthlich gefärbt; dies wird durch einen geringen Gehalt der angewandten kohlensauren Magnesia an kohlensaurem Manganoxydul, welches während des Glühens in rothes Manganoxyd übergegangen ist, veranlasst.

Deren Erkennung und Prüfung.

Man erkennt die gebrannte Magnesia als solche an der grossen Lockerheit, an der ohne Aufbrausen erfolgenden Auflösung in verdünnter Schwefelsäure, und endlich an der fleischrothen Farbe, welche sie erhält, wenn sie nach vorgängiger Befeuchtung mit salpetersaurer Kobaltlösung eine Weile in der Löthrohrflamme erhitzt wird. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

durch die der obigen Beschreibung entsprechenden Eigenschaften, durch die ohne alles Aufbrausen erfolgende Auflösung einer Probe des zuvor mit Wasser angerührten Präparats in verdünnter Schwefelsäure, und durch das Ausbleiben jeder Trübung beim Neutralisiren der schwefelsauren Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und nachherigem Zusatz von Schwefelammonium. Entsteht irgend eine Trübung, welche durch zugesetzte Salmiakauflösung nicht verschwindet, so ist das Präparat mit fremden Substanzen verunreinigt.

2. Kohlensaure Magnesia.

(Weisse Magnesia, kohlensaure Magnesia mit Magnesiahydrat, *Magnesia alba, Magnesia hydrico-carbonica.*)

Officinelle kohlensaure Magnesia.

§ 325. Die sogenannte weisse Magnesia wird in chemischen Fabriken gewonnen durch Fällung einer siedend heissen Lösung von schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Kali oder Natron, wobei das Alkali der Schwefelsäure sich bemächtigt und die Kohlensäure an die Magnesia übergeht, zum Theil aber auch gasförmig entweicht. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali als Fällungsmittel muss die Bittersalzlösung wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden schwefelsauren Kali's sehr verdünnt angewandt werden, ein Ueberschuss desselben ist aber ohne Nachtheil. Wird kohlensaures Natron angewandt, so muss das Bittersalz vorwaltend bleiben; am besten wendet man gleiche Theile von beiden Salzen im krystallisirten Zustande an, weil sonst der Niederschlag kohlensaures Natron enthält, welches sich durch Aussüssen nicht entfernen lässt. Der gebildete Magnesianiederschlag ist übrigens in seiner Zusammensetzung nicht constant; es besteht derselbe jedenfalls aus wasserhaltiger kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat (daher der Name *Magnesia hydrico-carbonica*), aber der absolute Wassergehalt ist verschieden, je

nach der Temperatur, bei welcher der Niederschlag getrocknet worden. Beim Zusammenbringen von zwei Auflösungen von gleichen Aequivalenten kohlensauren Natrons und schwefelsaurer Magnesia in der Siedehitze zeigte der Niederschlag nach den Versuchen von H. Rose nachstehende Zusammensetzung:

Verschiedene Zusammensetzung der officinellen kohlensauren Magnesia.

1. Lufttrocken.

		in 100
Magnesia	5 Aeq.	40,26
Kohlensäure	4 „	34,82
Wasser	7 „	24,92

2. Bei 60° getrocknet.

Magnesia	5 Aeq.	41,75
Kohlensäure	4 „	36,10
Wasser	6 „	22,15

3. Bei 100° getrocknet.

Magnesia	5 Aeq.	43,35
Kohlensäure	4 „	37,49
Wasser	5 „	19,16

Deren Eigenschaften.

Die officinelle kohlensaure Magnesia ist ein vollkommen weisses lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver oder leicht zerreibliche parallelepipedische Stücke, in Wasser, besonders heissem, sehr wenig löslich, viel mehr in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält (*Aqua Magnesiae carbonicae*), in Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essigsäure unter Aufbrausen leicht löslich, mit Citronensäure nur bei etwas vorwaltender Säure eine klare Flüssigkeit liefernd, verliert schon bei gelindem Glühen Wasser und Kohlensäure.

Mit den Namen *Magnesia Salis amari*, *M. Nitri*, *M. Muriae* bezeichnete man ehemals Magnesia, welche durch Fällung der Bittersalz-, Salpeter- und Kochsalzmutterlaugen gewonnen worden und stets, besonders die letztere, mit Kalk und Natron verunreinigt war.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt die weisse Magnesia als solche in derselben Weise, wie die gebrannte, nur dass, wie schon erwähnt, die Lösung in Säuren unter Brausen stattfindet.

Die Reinheit ermittelt man folgendermaassen. Man zerrührt in einem Becherglase 1 Drachme von dem Präparat mit 1 Unze Wasser und fügt dazu allmälig 6 Drachmen conc. Essigs — die Lösung muss bis auf einige wenige Staubtheile vollständig vor sich gehen. — Man filtrirt die Lösung und versetzt einen Theil davon mit der zehnfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Trübung eintreten. — Man fügt zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung Aetzammoniak im Ueberschuss — die Klarheit darf auch hier nicht beeinträchtigt werden. — Man verdünnt den übrigen Theil von der sauren essigsauren Lösung mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers und prüft

portionenweise mit aufgelöstem oxalsauren Ammoniak, salpetersaurem Baryt und Silberoxyd — es darf keine Fällung eintreten. Doch macht ein schwaches Opalisiren nach dem Zusatze des einen oder des andern der beiden letzten Reagentien, daher rührend, dass zum Aussüssen des Präparats im Grossen nicht wohl chemisch-reines Wasser benutzt werden kann, das Präparat keineswegs verwerflich.

Aqua Magnesiae carbonicae. Eine Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser ist in der preuss. Pharmakopöe unter dem Namen *Aqua Magnesiae carbonicae* aufgenommen. Dieses Präparat wird am zweckmässigsten und fast ohne alle Kosten mit Anwendung der S. 403 beschriebenen Vorrichtung bereitet. In der Flasche *C* wird eine aus 1 Th. *Magnesia alba* und 50 Th. destill. Wasser bereitete Magnesiamilch vorgeschlagen. Nachdem das Kohlensäuregas eine Zeitlang hindurchgeströmt, wird die Flüssigkeit filtrirt. Sie enthält gegen $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ % reine Magnesia in Auflösung.

3. Schwefelsaure Magnesia.

$MgO\,SO^3 = 60{,}0$ und $MgO\,SO^3,HO + 6HO = 123{,}0$.

(Bittersalz, Englisches Salz, *Magnesia sulfurica, Sulfas magnesicus, Sal amarum s. anglicum.*)

Bittersalz. § 326. Die schwefelsaure Magnesia findet sich in vielen Mineralwässern, den sogenannten Bitterwässern vor, z. B. in dem von Sedlitz, Saidschütz, Püllna in Böhmen und von Epsom in England, und man stellte sie in früherer Zeit vorzüglich durch Verdampfung dieser Wässer dar, daher auch die Namen Sedlitzer Salz, Englischsalz u. s. w. Gegenwärtig gewinnt man das meiste Bittersalz durch Zerlegung der natürlich vorkommenden und an manchen Orten, z. B. in Schlesien, sehr massig vorhandenen dichten kohlensauren Magnesia (Magnesit der Mineralogen) mittelst Schwefelsäure. Das von den Fabriken als *Magnesia sulfurica pura* bezeichnete Präparat ist sehr rein, auch schöner und wohlfeiler, als es durch Reinigung der sogenannten *Magnesia sulfurica cruda* in pharmaceutischen Laboratorien im kleinen Massstabe gewonnen werden kann.

Dessen Eigenschaften. Das Bittersalz krystallisirt bei ruhigem und langsamem Abkühlen einer heiss bereiteten Lösung in grossen vierseitigen rechtwinkeligen Säulen (zweigliedrig), bei gestörter Krystallisation dagegen in kleinen spiessigen Nadeln. In letzterer Form kommt es gewöhnlich in dem Handel vor. Die Krystalle sind farb- und geruchlos, bleiben an der Luft trocken, verwittern in warmer trockener Luft nur langsam, sind in starkem Weingeist unlöslich, dagegen sehr löslich in Wasser. Eine bei 15° R. gesättigte Auflösung enthält $55\frac{1}{2}$ % krystallisirtes Salz und besitzt ein spec. Gew. = 1,293. Die Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, schmeckt unangenehm bitter und kühlend salzig. Das

Bittersalz besteht in 100 Th. aus 16,72 Magnesia, 32,49 Schwefelsäure und 50,79 Wasser. Von diesem Wasser ist $^1/_7$ salinisches Wasser und kann durch eine äquivalente Menge gewisser Salze vertreten werden, wodurch Doppelsalze entstehen, deren einzelne nähere Bestandtheile, obwohl in vielen Fällen von sehr abweichender Löslichkeit, durch Krystallisation nicht von einander getrennt werden können, so z. B. das schwefelsaure Bittererde-Kali ($MgO\,SO^3, KO\,SO^3 + 6HO$), welches entsteht, wenn schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali zusammen aufgelöst und die Auflösung zur Krystallisation verdunstet wird. — Lässt man eine gesättigte Bittersalzlösung an einem warmen Orte krystallisiren, so haben die Krystalle eine andere Form und enthalten nur 6 Aeq. Wasser. Setzt man die gesättigte Lösung einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes aus, so erhält man bei kleineren Mengen emailartige, bei grösseren durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $MgO\,SO^3\,12HO$, welche schon etwas über 0^0 einen Theil Wasser abgeben. Bittersalz.

Man erkennt das Bittersalz als solches theils am äusseren Ansehen, theils an der blassrothen Farbe, welche es in der Löthrohrflamme annimmt, nachdem es zuvor mit Kobaltsolution befeuchtet worden (Zinkvitriol wird grün). Die Reinheit ergibt sich: Dessen Erkennung und Prüfung.

aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Beschreibung;

aus der vollkommenen Auflöslichkeit in 2 Th. heissem Wasser zu einer wasserklaren neutralen Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit der doppelten Menge guten Schwefelwasserstoffwassers weder vor noch nach dem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak irgend eine Trübung oder Färbung erleidet — eine dunkele grüne Färbung in letzterem Falle würde auf Eisen hinweisen;

wenn 10 Gr. von dem Salze mit dreimal soviel kohlensaurem Baryt und Wasser in einem Porcellanpfännchen gekocht werden, das Ganze dann filtrirt und das Filtrat bei der Prüfung mit Curcumapapier dieses nicht bräunt — gegenfalls enthält das Salz schwefelsaures Alkali.

22. Alumium.

Al = 13,68.

§ 327. Das **Alumium**, **Argillium**, ist im Mineralreiche in grosser Menge vorhanden, aber niemals frei, sondern mehrentheils in Verbindung mit Sauerstoff, als Alumiumoxyd, gewöhnlich Thon- oder Alaunerde genannt. Die Alaunerde kommt, obwohl nicht häufig, ausser Verbindung mit anderen Körpern vor und zwar krystallisirt. Sie wird dann **Corund** genannt, ist nach dem Diamant der härteste Körper, fast viermal schwerer als Wasser, wird auch auf nassem Wege weder durch Säuren noch durch Alkalien angegriffen und gehört, bei vollkommener Durchsichtig- Vorkommen des Alumiums.

Krystallisirte Thonerde oder Corund.

keit, zu den geschätztesten Edelsteinen. Je nach der, durch geringe Menge färbender Metalloxyde bedingten Färbung unterscheidet man blauen Corund oder Sapphir, rothen Corund oder Rubin, gelben Corund oder orientalischen Topas. Der sogenannte Smirgel (*Lapis Smiridis*), dessen man sich zum Schleifen und Poliren der Edelsteine und anderer Körper bedient, ist unreiner und mehrentheils mit Quarz gemengter Corund. Der Diaspor ist krystallisirtes Thonerdehydrat (Al^2O^3HO) und ebenfalls in Salzsäure unlöslich.

Kieselsaure Thonerde.

Viel häufiger wird die Thonerde in Verbindung mit Kieselsäure angetroffen; der Feldspath, eins der verbreitetsten Mineralien, ist ein Doppelsalz, aus kieselsaurem Alkali und kieselsaurer Thonerde bestehend, aus dessen, unter dem Einflusse hocherhitzten und kohlensäurehaltigen Wassers stattgefundener Zersetzung der Thon, von welchem der Name Thonerde abgeleitet ist, hervorgegangen. Der Thon, wovon mehrere Arten in der Heilkunde ehemals Anwendung fanden, so z. B. der weisse und rothe Bolus, dessen Farbe durch Eisenoxyd bedingt wird, ist im Wesentlichen kieselsaure Thonerde mit einem Rückhalt an kieselsaurem Alkali, unzersetztem Feldspath und hydratischer Kieselsäure. Mittelst concentrirter Schwefelsäure kann der Thon aufgeschlossen und in schwefelsaure Thonerde übergeführt werden.

Schwefelsaure Thonerde.

Eine Verbindung aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali kommt natürlich vor, wird auch behufs der Anwendung in Künsten und Gewerben in grosser Menge künstlich dargestellt und Alaun (*Alumen*) genannt, von welchem Namen die Bezeichnungen Alaunerde und Alumium hergenommen sind. Aus dem Alaun kann die Thon- oder Alaunerde auf künstlichem Wege in reinem, aber stets nur amorphem Zustande gewonnen werden.

Fluor-Alumium.

Im Kryolith, einem in Grönland massig vorkommenden Mineral, welches auch in neuerer Zeit gemahlen unter dem Namen Mineralsoda in den Handel gebracht worden ist, ist das Alumium als Fluoralumium und dieses in weiterer Verbindung mit Fluornatrium als Fluoralumium-Fluornatrium ($3NaFl + Al^2Fl^3$) enthalten. Das Fluoralumium macht ausserdem auch einen Bestandtheil des sogenannten edelen oder ächten Topases aus, welcher aus Fluoralumium und kieselsaurem Alumiumoxyd besteht.

Alumiummetall.

Nachdem frühere Versuche, das Alumiumoxyd mittelst Kaliums in hoher Temperatur zu desoxydiren und so die metallische Grundlage der Thonerde zu gewinnen, ohne Erfolg geblieben waren, gelang es Wöhler, das Alumium aus dem Chloralumium, welches man durch Hinüberleiten von trocknem Chlorgas über ein erhitztes Gemenge aus Kohle und Thonerde bereitet, mittelst Kaliums in isolirter Form zu gewinnen, Anfangs (1827) nur in Gestalt eines grauen metallischen Pulvers, später (1845) als zusammengeschmolzene Kugeln von der Grösse eines starken Nadel-

A'umium-metall.

knopfes. In neuerer Zeit ist es Sainte Clair Deville gelungen, indem er im Wesentlichen das Verfahren von Wöhler befolgte, jedoch im grossen Maassstabe operirte und Natrium anstatt Kalium anwandte, das Alumium in grösseren zusammengeschmolzenen Massen von mehreren Pfunden an Gewicht darzustellen. Bunsen hat das Chloralumium auf elektrolytischem Wege zersetzt, H. Rose endlich aus dem Kryolith ebenfalls mittelst Natriums auf pyrochemischem Wege Alumium in grösseren zusammengeschmolzenen Kugeln abgeschieden.

Das Alumiummetall ist weiss, mit einem schwachen bläulichen Schimmer, frisch gegossen weich wie Silber und von einem spec. Gew. = 2,56, gehämmert oder gewalzt hart wie Eisen und von einem spec. Gew. = 2,67, leitet die Elektrizität achtmal besser wie Eisen, ist schwach magnetisch, schmilzt schwerer als Zink, leichter als Silber, wird durch die Luft selbst bei starkem Glühen nicht oxydirt, zersetzt das Wasser erst in stärkster Glühhitze und da auch nur langsam, wird durch verdünnte und concentrirte Salpetersäure in der Kälte nicht oxydirt, in der Siedehitze nur langsam, durch Salzsäure dagegen unter Wasserstoffgasentwickelung rasch aufgelöst. Durch die geschmolzenen Hydrate der Alkalien wird es nicht angegriffen. Es verbindet sich weder mit Quecksilber noch mit Blei, liefert mit Kupfer leichte, sehr harte und weisse Legirungen. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es unter starkem Leuchten zu Alumiumoxyd oder Thonerde.

Alumiumsalze.

Die Thon- oder Alannerde verhält sich den Säuren gegenüber wie eine Base, gegen starke Basen wie eine Säure, in beiden Fällen aber, wie alle amphoterische Oxyde, nur schwach. Die Salze, welche Thonerde als Base enthalten, sind bei farbloser Säure ungefärbt, werden durch Glühhitze zersetzt, wenn die Säure nicht zu den feuerbeständigen gehört; die zurückbleibende Thonerde ist dann in Säuren wenig oder gar nicht löslich. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, geben sie einen blauen Rückstand (Magnesiasalze geben unter denselben Verhältnissen einen röthlichen, Zinksalze einen grünen). Diese Erkennungsweise der Thonerde ist aber nur bei nicht leicht schmelzbaren thonerdehaltigen Substanzen anwendbar, indem bei schmelzbaren Verbindungen nach dem Zusatze von Kobaltoxyd immer blaue Gläser, auch bei gänzlicher Abwesenheit von Thonerde, entstehen. Die Thonerdesalze sind ferner meistens in Wasser löslich, aber schwierig krystallisirbar, mit Ausnahme der alkalihaltigen schwefelsauren Doppelsalze (Alaune). Von den im Mineralreiche so häufig und in so mannigfaltiger Art vorkommenden kieselsauren Thonerdesalzen und ebenso auch von den natürlichen thonsauren Salzen sind die meisten auch in Säuren und in wässerigen Alkalien unlöslich und können nur durch Behandlung mit säurefreien oder kohlensauren Alkalien in Glühhitze aufgeschlossen werden. Wasser nimmt dann aus dem Rückstande thonsaures Alkali auf.

Wie die Thone aufgeschlossen werden.

Die verschiedenen Thonarten sind ebenfalls in mässig verdünnten Mineralsäuren unlöslich, daher ihnen durch Digestion mit verdünnter Salzsäure die kalkhaltigen, bittererdigen, eisen-, manganhaltigen Einmengungen entzogen werden können; werden sie darauf bei einer Temperatur zwischen 100 und 150° getrocknet und dann mit concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Verdampfen dieser letzteren erhitzt, so ist der Rückstand mit Zurücklassung der Kieselsäure in Wasser löslich. Stark geglühter Thon kann durch Schwefelsäure nicht mehr aufgeschlossen werden, wohl aber durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, oder auch mit säurefreiem Kali. Die normalen Thonerdesalze enthalten auf 1 Aeq. Thonerde, weil darin 3 Aeq. Sauerstoff vorhanden, 3 Aeq. Säure.

Verhalten der löslichen Thonerdesalze gegen Reagentien.

Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Salze reagirt sauer, wird durch Schwefelsäure nicht getrübt und bei Abwesenheit organischer Substanzen durch Ammoniak gallertartig gefällt (Unterschied von den Alkalien und alkalischen Erden); der Niederschlag ist in überschüssigem Ammoniak (Unterschied vom Zinkoxyd), ebenso auch in Chlorammonium (Unterschied von der Magnesia) unlöslich, dagegen löslich in Aetzkali- und Aetznatronflüssigkeit (Unterschied von den übrigen Erden, mit Ausnahme der Beryllerde); die alkalische Lösung wird durch Kohlensäure getrübt (Unterschied von der Beryllerde), nicht aber durch Schwefelwasserstoff (Unterschied von den basischen Schwermetalloxyden, Chromoxyd ausgenommen); sie ist farblos und trübt sich nicht beim Erhitzen (Unterschied vom Chromoxyd).

Zusammensetzung der Thonerde.

Die Thonerde ist mit dem Eisen- und Chromoxyd isomorph und enthält demnach diesem ähnlich in 1 Aeq. 2 Aeq. Metall und 3 Aeq. Sauerstoff $= Al^2O^3$. Da nun nach den Ergebnissen der Analyse in 100 Th. Thonerde 53,27 Alumium und 46,73 Sauerstoff enthalten sind, so ist das Aequivalent des Alumiums $= 13{,}68$, denn $46{,}73 : 53{,}27 = 12 : 13{,}68$, das Aequivalent der Thonerde folglich $= 13{,}68 \times 2 + 8 \times 3 = 51{,}38$.

1. Thonerde.

$Al^2O^3 = 51{,}38$.

(Alaunerde, Alumiumoxyd, *Alumina s. Argilla, Oxydum alumicum.*)

Darstellung von Thonerde behufs arzneilicher Anwendung.

§ 328. Die reine **Thonerde** wird zuweilen als Arzneimittel verordnet. Man stellt sie zu diesem Zwecke am besten folgendermaassen dar: Gleiche Gewichtstheile reiner Alaun und krystallisirtes Chlorbaryum werden, jedes für sich, in 20 Th. heissen destillirten Wassers gelöst und beide Lösungen noch heiss zusammengegossen. Die trübe Mischung wird filtrirt und das klare Filtrat mit Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction versetzt*). Man bringt den gelatinösen Niederschlag auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, zerrührt nach Abfluss des

*) Gegenwärtig kommt schwefelsaure Thonerde von grosser Reinheit unter dem Namen **abgedampfter oder concentrirter Alaun** (vergl. S. 493) im Handel vor. Hat man

Wassers das im Filter zurückgebliebene Thonerdehydrat mit einer neuen Portion destillirten Wassers, giesst auf das Seihetuch zurück und wiederholt diese Operation noch mehrere Male. Der wohl ausgesüsste Niederschlag wird endlich auf gebrannte Thonplatten ausgebreitet, getrocknet und darauf fein zerrieben. — Wollte man die Alaunlösung unmittelbar durch Ammoniak fällen, so würde der Niederschlag nicht säurefrei, sondern mehrentheils in basisch-schwefelsaurer Thonerde bestehen. Nach H. Krämer soll jedoch bei Zusatz der Alaunlösung zur Ammoniakflüssigkeit, so dass das Alkali stets im Ueberschuss bleibt, ein Niederschlag von Thonerdehydrat entstehen, welcher durch anhaltendes Waschen mit Wasser endlich frei von Schwefelsäure erhalten werden kann. Der durch unmittelbare Fällung des Alauns gewonnene schwefelsäurehaltige Niederschlag ist übrigens nach dem Trocknen viel leichter zerreiblich und giebt auch ein weit lockereres Pulver, als der schwefelsäurefreie, wird auch von schwachen Säuren leichter aufgelöst, und dürfte daher in arzneilicher Beziehung dem letzteren vorzuziehen sein. Darstellung von Thonerde behufs arzneilicher Anwendung.

Die in vorhergehender Weise gewonnene Thonerde ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, aus Thonerde, Wasser (35 %) und einem Rückhalte des Fällungsmittels bestehend, welcher nur durch Glühen vollständig entfernt werden kann. Hierdurch würde aber die Thonerde ihre säureabsorbirende Eigenschaft verlieren, da sie nach dem Glühen nur noch sehr schwierig von Säuren aufgelöst wird. Solche unlösliche wasserfreie reine Thonerde kann gewonnen werden durch anhaltendes starkes Glühen von reinem Ammoniakalaun in einem Platintiegel. — Die Thonerde ist im Ofenfeuer unschmelzbar, kann aber vor dem Knallgasgebläse zu einem farblosen Glase geschmolzen werden, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt (künstlicher Corund). Sie ist, wenn sie nicht sehr stark geglüht wurde, sehr hygroskopisch und erwärmt sich beim Befeuchten mit Wasser. Durch heftiges Glühen im Porcellanofen geht diese Eigenschaft verloren. In einem Strome trockenen Chlorgases geglüht, erleidet sie keine Veränderung; hat man aber die Thonerde vorher mit Kohle innig gemischt, so wird sie reducirt; es entstehen Kohlenoxyd, welches gasförmig entweicht, und Alumiumchlorid, welches überdestillirt und in der abgekühlten Vorlage zu einer blassgrünlich-gelben Masse erstarrt. Dieses Chloralumium kann auf nassem Wege nicht gewonnen werden; denn versucht man eine Auflösung von Thonerde in wässeriger Salzsäure nach vorgän- Deren Eigenschaften. Chloralumium.

Gelegenheit, sich diese zu verschaffen, so ist bei Anwendung derselben die Bereitung einer schwefelsäurefreien Lösung von salzsaurer Thonerde in der oben angegebenen Weise mit einem viel geringeren Aufwand an Chlorbaryum verbunden. Weil aber das Aequivalent dieser schwefelsauren Thonerde in Folge ihres wechselnden Wassergehaltes nicht constant ist, so muss das Verfahren dahin abgeändert werden, dass man zu der verdünnten heissen Lösung des Thonerdesalzes von der Chlorbaryumlösung so lange zufügt, als hierdurch noch eine Trübung veranlasst wird, einen grösseren Ueberschuss aber ebenfalls möglichst vermeidet.

gigem Verdunsten durch weiteres Erhitzen zu entwässern, so entweicht Chlorwasserstoff nnd es bleibt endlich nur Thonerde zurück.

Farben-lacke.

Die hydratische Thonerde hat eine starke Anziehung zu organischen Stoffen und schlägt dieselben aus ihren Auflösungen nieder. Giebt man daher hydratische Thonerde zu Auflösungen von Farbstoffen, so verbindet sie sich und fällt mit diesen nieder; die Flüssigkeit wird farblos, wenn die Thonerde in hinreichender Menge vorhanden ist. Die sogenannten Farbenlacke (Florentiner Lack, Kugellack) und ebenso der rothe Carmin sind solche Verbindungen von Thonerde mit Farbstoffen. Die Baumwollenfaser nimmt selbst aus den Lösungen der Thonerdesalze, so des Alauns, und besonders der basischen Salze und der Salze mit schwachen Säuren, so der essigsauren Thonerde, Thonerde auf. Wird daher weisses Zeug oder Garn, welches man auf diese Weise mit Thonerde verbunden (gebeizt) hat, in die Auflösung eines Farbstoffes gebracht, so verbindet sich der Farbstoff mit der in der Faser enthaltenen Thonerde und das Zeug oder das Garn erscheint dann dauernd gefärbt. Hierauf beruht die Anwendung der sogenannten Thon- oder Alaunbeizen in der Färberei.

2. Alaun.

$KO\,Al^2O^3\,4\,SO^3\,24\,HO = 474{,}5.$

(Schwefelsaure Kali-Thonerde, *Alumen*, *Sulfas alumico-kalicus*)

Was man nter Alaun engeren und

§ 329. Der Alaun im engeren Sinne ist ein aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Krystallwasser bestehendes Doppelsalz, welches in eigenen Fabriken (Alaunhütten) aus Alaunschiefer (mit Schwefel und Eisenkies gemengter bituminöser schieferiger Thon), Alaunerz (ein von bituminöser Kohle und sehr fein zertheiltem Eisenkies durchdrungener, leicht zerreiblicher, magerer Thon), nach vorgängigem Rösten an der Luft, wobei das Bitumen verbrennt, der Eisenkies und der Schwefel zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure sich oxydiren, welche letztere dann auf den Thon reagirt, oder auch durch unmittelbare Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf schwachgebrannten Thon, demnächstige Behandlung mit Wasser und einem Zusatz von schwefelsaurem Kali oder überhaupt einem Kaliumsalz gewonnen wird. Im ausgedehnteren Sinne wird jedoch der Name Alaun auch als Collectivname gebraucht, um eine Klasse von Körpern zu bezeichnen, welche mit dem eigentlichen Alaun die gleiche äussere Form und die gleiche stöchiometrische Constitution haben. Die äussere Form ist ein regelmässiges Oktaëder; die stöchiometrische Constitution lässt sich durch die allgemeine Formel $XO\,SO^3, Y^2O^3\,3\,SO^3 + 24\,HO$ darstellen. K anstatt X giebt Kalialaun, Am giebt Ammoniakalaun, Na giebt Natronalaun, Fe anstatt Y giebt Eisenalaun, Cr giebt Chromalaun, Al giebt den gemeinen Thonalaun.

im ausgedehnteren Sinne versteht.

Der gegenwärtig im Handel vorkommende Alaun ist mehrentheils ein Gemeng aus Kali- und Ammoniakalaun, d. h. Kalialaun, worin das Kalium mehr oder weniger durch Ammonium vertreten wird. Es ist dies für die meisten Zwecke der Benutzung gleichgültig, nur bei der Anwendung zur Darstellung von sogenanntem gebrannten Alaun ist ein Gehalt an Ammonium nachtheilig. Der Alaun erscheint in farb- und geruchlosen oktaëdrischen Krystallen oder gewöhnlich in Bruchstücken solcher einzelnen oder zusammengewachsenen Krystalle, welche oberflächlich etwas verwittert sind; er schmeckt süsslich-säuerlich, zusammenziehend, löst sich in $25^2/_3$ Th. eiskaltem Wasser, in 10 Th. Wasser von 10° C. und $^1/_3$ siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die Lösung reagirt stark sauer, löst auch manche Metalle auf, so Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas fast eben so leicht, als verdünnte Schwefelsäure es thut. Für sich allein erhitzt, kommt der Alaun bei 106° in wässerigen Fluss, verliert Wasser, wird bei allmälig gesteigerter Erhitzung zähflüssig, bläht sich auf und verwandelt sich endlich in eine leichte weisse poröse Masse, welche gebrannter Alaun (*Alumen ustum*) genannt wird und bei nachheriger Behandlung mit Wasser nur sehr langsam sich löst. Wird die Erhitzung bis nahe zum Glühen gesteigert, so geht ausser Wasser auch Schwefelsäure fort und der Rückstand ist dann ganz unlöslich. Sehr leicht findet besonders dieses statt, wenn der Alaun ammoniumhaltig ist, was leicht beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Aetzkaliflüssigkeit erkannt werden kann. Alaun des Handels.

Der Kalialaun enthält in 100 Th. 18,39 (= 9,95 Kali) schwefelsaures Kali, 36,14 (= 10,82 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 45,47 Wasser. Der Ammoniakalaun enthält 14,58 (= 3,80 Ammoniak) schwefelsaures Ammoniumoxyd, 37,83 (= 11,31 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 47,59 Wasser. Kali- und Ammoniak-Alaun.

Der Ammoniakalaun ist nur unbedeutend löslicher als der Kalialaun. Sehr löslich dagegen ist der Natronalaun, welcher in neuerer Zeit ebenfalls in den Handel gebracht worden ist, und ebenso auch der sogenannte concentrirte Alaun, welcher im Wesentlichen nur schwefelsaure Thonerde ist mit 30—40 % Wassergehalt. Concentrirter Alaun.

Man erkennt den Alaun als solchen leicht an dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Reagenspapier, Ammoniak und Aetzkali. Die wässerige Lösung röthet stark Lackmuspapier, Ammoniak bringt darin einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch ein Uebermaass von Ammoniak nicht verschwindet, wohl aber sogleich beim Zusatze von Aetzkaliflüssigkeit. Um etwaige metallische Verunreinigungen zu erkennen, versetzt man etwas von der wässerigen Lösung zunächst mit Weinsäure, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und endlich mit etwas Erkennung und Prüfung des Alauns.

Schwefelammonium oder mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Färbung eintreten.

23. Beryllium.

Be oder Gl = 6,96 oder 4,64.

Beryllium. § 330. Das Berylliumoxyd oder, wie man es damals nannte, die Beryllerde wurde 1798 von Vauquelin im Beryll (daher der Name) und im Smaragd entdeckt. Es ist darin als kieselsaure Verbindung mit kieselsaurer Thonerde zu einem Doppelsalze verbunden enthalten. Die metallische Grundlage selbst wurde erst 1828 von Wöhler auf gleiche Weise wie das Alumium dargestellt. Wöhler erhielt das Beryllium in Gestalt eines schwarzen Pulvers, welches unter dem Polirstahle graphitähnlichen Glanz annimmt. Neuerdings hat es Debray im zusammengeschmolzenen Zustande gewonnen. Es sieht in diesem Zustande dem Zink ähnlich, besitzt ein spec. Gew. = 2,1, ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, zersetzt weder kaltes noch siedendes Wasser, wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure aber unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst, ebenso durch concentrirte Kalilösung.

Berylliumoxyd. Das Oxyd, $= Be^2O^3$ oder BeO, liefert mit Säuren süssschmeckende Salze (daher die auch dafür gebräuchlichen Namen: Süsserde, Glycinerde, und Glycium für das Metall), deren Lösung durch säurefreies Kali gefällt wird, doch ist der Niederschlag, Berylliumoxydhydrat, in einem Uebermaass des Fällungsmittels löslich (Unterschied von der Talkerde); die Lösung trübt sich beim Kochen (Unterschied von der Thonerde), nicht aber beim Einleiten von Kohlensäure und ebenso von Schwefelwasserstoffgas. — Ohne irgend eine Anwendung.

24. Zirkonium.

Zr = 33,6.

Zirkonium und Zirkonerde. § 331. Das Zirkonium, dem Beryllium im Aeussern und in Betreff des Verhaltens zum Wasser ähnlich und eben so selten, wurde 1824 von Berzelius aus der Zirkonerde (Zirkoniumoxyd) nach vorgängiger Verwandlung desselben in Fluorzirkon-Fluorkalium mittelst Kalium dargestellt. Die Zirkonerde selbst wurde 1789 von Klaproth als wesentlichen Bestandtheil des Zirkons (daher der Name, welcher ceylonischen Ursprungs ist) entdeckt; sie kommt ausserdem noch im Hyacinth und Eudialith vor. In allen diesen Mineralien ist das Zirkonium als kieselsaures Zirkoniumoxyd enthalten. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, successive Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser und Salzsäure und Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak wird es in Form von Zirkoniumoxydhydrat abgeschieden. Dieses ist in einer Auflösung von säurefreiem Kali unlöslich und dadurch wesentlich von der Thon- und Beryllerde unterschieden. — Ohne Anwendung.

25. Norium.

No = ?

Norium und Norerde. § 332. Das Norium ist die noch nicht rein dargestellte, zur Zeit daher noch problematische, metallische Grundlage der Norerde, welche von Svanberg 1845 neben der Zirkonerde in mehreren Zirkonen, besonders schwedischen, entdeckt wurde. Der Name ist von Nore, dem alten Namen Norwegens, abgeleitet.

26. Thorium.

Th = 59,6.

§ 333. Berzelius entdeckte 1845 im Thorit, einem nur sparsam vorkommenden norwegischen Mineral, dessen Name der norwegischen Mythologie entlehnt ist, einen bis dahin noch unbekannten basischen Körper, dem er den Namen Thorerde gab, und stellte daraus nach vorgängiger Verwandlung in eine Chlorverbindung mittelst Kalium ein metallisches Radical dar in Gestalt eines dunkelbleigrauen Pulvers, welches unter dem Polirstahl eisengrau und metallisch glänzend wird, und nannte es Thorium. Es zersetzt weder kaltes noch heisses Wasser, verbrennt aber, bei Luftzutritt erhitzt, mit ungewöhnlichem Glanze zu Thoriumoxyd (Thorerde), welches nur von erhitzter Schwefelsäure gelöst wird. Das noch feuchte Hydrat wird von Säuren leicht gelöst, nicht von säurefreiem Kali und Ammoniak, wohl aber von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniumoxyd. Ausser im Thorit (wasserhaltige kieselsaure Thorerde) findet sich das Thoriumoxyd noch im Pyrochlor und im Monazit, zwei ebenfalls seltenen Mineralien, vor. Im ersteren ist die Thorerde nebst anderen Basen mit Phosphorsäure, in letzterem mit Tansalsäure verbunden. Thorium und Thorerde.

27. Yttrium. 28. Terbium. 29. Erbium.

§ 334. Gadolin in Abo entdeckte 1794 in einem Mineral von Ytterby in Schweden, dem Ytterit oder Gadolinit, eine eigenthümliche basische Substanz, welche Eckeberg, der die Entdeckung bestätigte, Yttererde nannte. Wöhler stellte 1828 daraus ein Metall in metallglänzenden Schuppen dar, welches den Namen Yttrium erhielt. Später wies aber Mosander in Stockholm nach, dass jene Yttererde ein Gemeng aus drei verschiedenen Oxyden sei, welchen demnach ebensoviel verschiedene Metalle zu Grunde liegen müssen. Für das basischste unter diesen voraussetzlichen Metallen hat Mosander den Namen Yttrium beibehalten; dem nächsten weniger basischen gab er den Namen Terbium, dem am wenigsten basischen den Namen Erbium. Die Oxyde selbst wurden Yttererde, Terbinerde und Erbinerde genannt. Yttrium, Terbium und Erbium.

30. Cer. 31. Lanthan. 32. Didym.

Ce = 47,3. La = 47. D = 49,6.

§ 335. Klaproth in Berlin, Berzelius und Hisinger in Stockholm entdeckten 1803 gleichzeitig in einem bis dahin noch nicht näher erforschten schwedischen Mineral einen basischen Körper, welcher in seinen speciellen chemischen Verhältnissen mit keinem der bisher bekannten übereinstimmte. Klaproth nannte ihn Ochroiterde, wegen der braunen Farbe; Berzelius und Hisinger gaben dem Mineral den Namen Cererit, abgekürzt Cerit, dem neuen basischen Bestandtheil desselben den Namen Ceroxyd und der voraussetzlichen metallischen Grundlage den Namen Cerium, nach dem kurz vorher entdeckten Planeten Ceres. 1839 unterwarf Mosander den Cerit einer neuen Untersuchung und wies nach, dass das bis jetzt als gleichartig betrachtete Ceroxyd dieses nicht sei, sondern als ein Gemenge von drei verschiedenen Oxyden sich verhalte, welche mit keinem der bis jetzt bekannten in den speciellen chemischen Verhältnissen übereinstimmten. Für das eine dieser Oxyde behielt er den Namen Ceroxyd, für dessen Metall Cerium bei, das zweite nannte er Lanthanoxyd und dessen voraussetzliches metallisches Radical Lanthan (von λανθάνειν, verborgen sein, weil es so lange un- Cer, Lanthan und Didym.

bekannt geblieben war); dem dritten endlich legte er den Namen Didymoxyd, dem Metall Didym (von δίδυμοι, Zwillinge) bei. Alle drei Metalle sind in reinem Zustande kaum noch dargestellt worden; das gemengte Metall, durch Zersetzung der gemengten Chlorverbindung mittelst dampfförmigen Kaliums gewonnen, erscheint als chocoladenbraunes Pulver, welches durch Reiben metallischen Glanz annimmt, das Wasser noch unter der Siedehitze zersetzt.

Das Cerium hat zwei Oxydationsstufen, Ceroxydul, CeO, und Ceroxyd, Ce^2O^3; das erstere ist im Cerit in Verbindung mit Kieselsäure enthalten; dessen Salze sind farblos, die des Ceroxyds zeigen eine orangerothe, die des Didymoxyds, DiO, eine violette Farbe, die des Lanthanoxyds sind farblos.

33. Titan.

Ti = 24,1.

Titan. § 336. Das Titan ist ein unschmelzbares, bis dahin nur in Gestalt eines schwarzgrauen, unkrystallinischen Pulvers bekanntes Metall, welches in höherer Temperatur das Wasser zersetzt, sich unter Wasserstoffentwickelung in Titansäure verwandelnd. Es wurde 1791 von W. Gregor, einem englischen Geistlichen, als Bestandtheil eines zu Menakan in Cornwallis in Gestalt eines schwarzen Sandes vorkommenden Minerals entdeckt. Kirvan nannte es Menachin, das Mineral selbst, im Wesentlichen aus titansaurem Eisenoxydoxydul bestehend, Menachit. 1795 entdeckte Klaproth, dass das unter dem Namen Rutil zwar bekannte, seiner Zusammensetzung nach aber noch nicht erkannte Mineral im Wesentlichen in einer Sauerstoffverbindung eines eigenthümlichen Metalles bestehe, dem er den aus der Mythologie entlehnten Namen Titan gab, fand aber auch bald darauf, dass dieses Titan mit dem Menachin von Gregor identisch sei. Das Titan ist im Mineralreiche ziemlich verbreitet, aber nur im oxydirten Zustande. In Eisenschlacken und Eisensauen von Hohöfen, worin titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden, finden sich nicht selten schöne kupferrothe würfelige Krystalle von ausserordentlicher Härte vor, welche lange Zeit für metallisches Titan angesehen wurden, bis 1849 durch Wöhler nachgewiesen wurde, dass diese Krystalle nicht aus metallischem Titan, sondern aus einer Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür ($3Ti^3N + TiCy$) bestehen. Das Titan geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, wovon die eine basisches Titanoxyd, die andere Titansäure (TiO^2) ist. Das Titanoxyd ist schwarz, das Hydrat dunkelbraun, dessen Lösung in Säuren violett. Die Titansäure ist weiss, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb. Das Hydrat ist weiss, in Säuren auflöslich, die Lösung wird beim Erwärmen zersetzt, die ausgeschiedene Säure ist nicht mehr löslich. Eine saure Auflösung von Titansäure färbt sich in Berührung mit Zink in Folge stattfindender Reduction zu Oxyd blau. Titanoxyd und Titansäure mit Phosphorsalzen in dem reducirenden Theile der Löthrohrflamme erhitzt, geben eine violette Perle. — Ohne Anwendung.

34. Tantal. 35. Niob.

Ta = 92,0. Nb = ?

Tantal und Niob. § 337. Hatchett, ein englischer Chemiker und Mineralog, entdeckte 1801 bei der Untersuchung eines ihm aus Massachusets in Nordamerika zugekommenen Minerals (Columbit) ein neues Metall, welches er Columbium nannte. Eckeberg zu Stockholm machte 1802 bei der Untersuchung eines yttererdehaltigen schwedischen Fossils (Yttrotantalit) eine ähnliche Entdeckung und nannte sein aufgefundenes Metall Tantalum.

1809 wies Wollaston die Identität beider Metalle nach. Der Name Tantal ist aber der übliche geblieben. Das hauptsächlichste Tantalerz ist der Tantalit, welcher ebenfalls von Eckeberg aufgefunden wurde; das Tantal ist darin als Säure in Verbindung mit Eisen- und Manganoxydul enthalten, doch haben die Tantalite verschiedener Fundorte keineswegs immer dieselbe Zusammensetzung, und zwar weder in quantitativer, noch in qualitativer Beziehung. Als H. Rose 1845 die bei Bodenmais in Bayern vorkommenden Tantalite untersuchte, fand er, dass in diesen die Tantalsäure durch zwei andere Säuren vertreten ist, welche zwei, wie es schien, vom Tantal verschiedene Metalle als Radicale enthielten. Er nannte diese beiden neuen Metalle, um ihre Beziehung zum Tantal anzudeuten, Niob und Pelop (nach Niobe und Pelops, den Kindern des Tantalus) und deren in den erwähnten Tantaliten enthaltene Sauerstoffverbindungen Niob- und Pelopsäure. Durch spätere Untersuchungen hat sich jedoch Rose überzeugt, dass beide Säuren in Betreff der Zusammensetzung nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verschieden seien und beiden dasselbe Radical, für welches er den Namen Niob beibehielt, zum Grunde liege. Tantal und Niob sind beide unschmelzbar und wurden nur im pulverförmigen Zustande als wenig zusammenhängende Rinden gewonnen. Sie erscheinen schwarz, zersetzen nicht Wasser, verbrennen aber beim Erhitzen an der Luft unter starkem Erglühen zu Tantal- und Niobsäure (Ta^2O^3 und Nb^2O^3), welche in Wasser und, auf diese Weise gewonnen, auch in Säuren unlöslich sind; die Metalle selbst werden nur von einem Gemenge aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure angegriffen.

Columbium und Tantal sind identisch, ebenso Niob und Pelop.

36. Chrom.

Cr = 26,3.

§ 338. Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt, als er das schon seit längerer Zeit zwar bekannte, seiner Zusammensetzung nach aber noch unbekannte sibirische rothe Bleierz einer wiederholten Untersuchung unterwarf. Er erkannte das genannte Mineral als eine Verbindung von Bleioxyd mit einer neuen eigenthümlichen Säure, deren metallisches Radical er auch in reinem Zustande abschied und mit dem obigen Namen belegte, welcher von dem griechischen Worte χρῶμα, Farbe, abgeleitet ist, weil seine Verbindungen meistens ausgezeichnet schön gefärbt sind. 1798 wurde, ebenfalls von Vauquelin, dasselbe Metall im Smaragd und Beryll, 1800 von V. Rose im Serpentin und 1799 von Tessaert in einem bis dahin unbenutzt gebliebenen Eisenerze aufgefunden, welches nun den Namen Chromeisen, Chromeisenstein erhielt. Im Smaragd, Serpentin und Chromeisenstein ist das Chrom als Oxyd enthalten, auch ist das letztere Erz, welches nicht selten sehr massig sich vorfindet, das Material, welches theils unmittelbar, theils mittelbar zur Gewinnung vieler gegenwärtig für die Technik sehr wichtig gewordenen Chromverbindungen dient.

Vorkommen des Chroms.

Das in sehr hoher Temperatur gewonnene, daher mehr oder weniger zusammengeflossene Chrom ist weissgrau, sehr spröde, verbrennt nicht beim Erhitzen an der Luft, wird auch von Säuren kaum angegriffen. Das mittelst Kaliums oder Wasserstoffs aus

Chrommetall

Chromsauerstoffverbindungen und deren Erkennung im Allgemeinen.

Chromchlorid gewonnene Chrom dagegen ist leicht verbrennlich und wird von Säuren schnell angegriffen. Es liefert mit Sauerstoff vier Verbindungen, Chromoxydul, CrO, Chromoxyd, Cr^2O^3, Chromüberoxyd, CrO^2, und Chromsäure, CrO^3. Das Chromoxyd ist grün, löst sich in Glasflüssen (Borax, Phosphorsalz) auf und ertheilt denselben eine schöne smaragdgrüne Farbe, welche in der äusseren und inneren Flamme unveränderlich ist, auch durch Zusatz von Zinn nicht verändert wird (Unterschied von den durch Kupferoxyd gefärbten Gläsern). Man benutzt diese Erscheinung, welche auch bei den übrigen Chromsauerstoffverbindungen eintritt, zur Erkennung des Chroms auf trockenem Wege.

§ 339. Die **Chromsäure** ist im Zustande von zweifach-chromsaurem Kali, $KO\,2CrO^3$, ein Handelsartikel. Aus diesem kann die Chromsäure leicht abgeschieden werden, und zwar am zweckmässigsten nach dem Verfahren von **Warington**.

Chromsäure.

Man löst vier Unzen zweifach-chromsaures Kali in 40 Unzen heissem destillirten Wasser, lässt erkalten und giesst zu der in einer geräumigen Porcellanmensur befindlichen Lösung unter Umrühren mit einem Glasstabe allmälig in einem dünnen Strahle das anderthalbfache Volum englische Schwefelsäure zu. Man bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und stellt es zum ruhigen Erkalten des Inhalts durch 24 Stunden bei Seite. Man giesst nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit von der in fast zolllangen rothen Nadeln auskrystallisirten Chromsäure ab, sammelt diese zuletzt in einem Trichter, dessen untere Oeffnung mittelst eines Glasstöpsels lose verschlossen wird, lässt gut abtropfen und bringt endlich mittelst eines Porcellan-, Glas- oder Platinspatels die Krystalle auf einen gut ausgetrockneten Dachziegel. Sobald nach mehreren Stunden alle saure Mutterlauge von dem porösen Ziegel eingesogen worden ist, werden die Krystalle in ein weitmündiges Glas mit gut schliessendem Glasstöpsel gethan. Die mehrentheils aus Schwefelsäure bestehende Mutterlauge kann zu vielen Zwecken, wo ein geringer Gehalt an Chromsäure und schwefelsaurem Kali ohne Nachtheil ist, verwandt werden, so z. B. zur Bereitung von Baldriansäure aus Fuselöl, von concentrirtem Essig aus essigsaurem Natron. — Die Chromsäure ist eines der energischsten Oxydationsmittel und muss mit grosser Vorsicht gehandhabt werden. Sie ist in Wasser sehr löslich, die concentrirte Lösung erscheint rothbraun, die verdünnte röthlichgelb gefärbt. Das Färbungsvermögen ist überhaupt sehr gross. Sie wirkt auf organische Stoffe höchst corrodirend ein und wird überhaupt durch alle leicht oxydirbaren Stoffe zersetzt und durch Sauerstoffentziehung zu Chromoxyd reducirt. Mit den Basen verbindet sie sich zu **Chromsäuresalzen** (*Chromates*, *Sales chromici*), welche in Wasser theils löslich (Kali, Natron, Ammoniumoxyd, Magnesia), theils unlöslich (die alkalischen Erden und basischen Schwermetalloxyde) sind, theils gelb, theils roth in verschiedenen

Chromsäure-Salze.

Nüancen gefärbt erscheinen und desshalb auch in der Malerei, Färbekunst u. s. w. Anwendung gefunden haben, so das chromsaure Zinkoxyd und das neutrale chromsaure Bleioxyd unter dem Namen Chromgelb, das halbbasische chromsaure Bleioxyd unter dem Namen Chromorange, das überbasische unter dem Namen Chromroth oder auch Chromzinnober, ferner ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau unter dem Namen Chromgrün, obwohl zuweilen mit letzterem Namen auch das reine Chromoxyd bezeichnet wird. Die Alkalisalze der Chromsäure sind in Wasser mit gelber oder orangerother Farbe, je nach dem Sättigungsgrade, löslich. Chromfarben.

§ 340. Das gelbe oder einfach-chromsaure Kali (*Kali chromicum flavum s. neutrale*) ist ein neutrales Salz mit alkalischer Reaction und wird am zweckmässigsten aus dem im Handel vorkommenden sauren Salz durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali dargestellt. Zu dem Ende löst man 1 Theil vollkommen trockenes gereinigtes kohlensaures Kali in 4 Th. heissem Wasser auf, fügt dazu 2 Th. gepulvertes saures chromsaures Kali, welches sich unter Aufbrausen löst, filtrirt die Flüssigkeit und lässt sie durch langsames Verdunsten krystallisiren oder dampft zur Trockene ein. Es bildet wasserfreie Krystalle ($KO\,CrO^3 = 97{,}4$) von schön citrongelber Farbe und von der Form des schwefelsauren Kali's, mit welchem das chromsaure Kali daher auch leicht zusammenkrystallisirt, obwohl es viel löslicher ist. Die Auflösung des chromsauren Kali's bringt in Auflösungen solcher Salze, deren Basen mit der Chromsäure unlösliche oder wenig lösliche Verbindungen eingehen, verschieden gefärbte Niederschläge hervor, welche Verbindungen von Chromsäure mit den bezüglichen Basen sind, und es gründet sich hierauf die Anwendung des chromsauren Kali's als Reagens. Ausserdem ist es auch von Jacobson als Brennmittel (Moxa) empfohlen worden, indem nämlich Hanf, Flachs oder Baumwolle, welche mit einer Auflösung dieses Salzes getränkt sind, bei Berührung mit einem brennenden Körper zunderähnlich in stetiges dauerndes Glühen gerathen. An und für sich wirkt es nur wenig corrosiv. — Das im Handel vorkommende Salz ist nicht selten mit grossen Mengen Chlorkalium oder schwefelsauren Kali's verfälscht. Mit gleichviel Salmiak gemengt und geglüht, liefert es als Rückstand Chlorkalium und Chromoxyd, dessen Gewicht, mit 2,543 multiplicirt, die entsprechende Menge chromsaures Kali giebt. Neutrales chromsaures Kali.

Das rothe oder zweifach-chromsaure Kali (*Kali chromicum rubrum s. bichromicum*, *Bichromas kalicus*), welches gegenwärtig ein wichtiger Handelsartikel ist und aus Amerika importirt wird, bildet grosse, gelbrothe, wasserleere Krystalle ($KO\,2\,CrO^3 = 147{,}8$), erfordert 10 Th. kalten Wassers zur Auflösung, viel weniger heisses Wasser. ist in Weingeist unlöslich; die Lösung ist orangeroth, wirkt nicht viel weniger ätzend als die Lösung Saures chromsaures Kali.

der reinen Säure, daher, innerlich genommen, giftig. In Nordamerika, wo dieses Salz im Grossen bereitet wird, sollen Corrosionen und Vergiftungen mittelst desselben, selbst crimineller Art, nach Decatel's Angabe, nicht selten sein. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert es Sauerstoffgas (ungefähr 16 % vom Gewichte des Salzes betragend), indem schwefelsaures Chromoxyd-Kali gebildet wird. Beim Erkalten geht aber gewöhnlich die Retorte zu Grunde. Mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, liefert es Chlorkalium, Chromchlorid und Chlor (vgl. S. 115).

Erkennung der Chromsäuresalze.

§ 341. Die Erkennung der Chromsäuresalze unterliegt keinen Schwierigkeiten. Wenn man etwas von einem Chromsäuresalz, gleichviel löslichem oder unlöslichem, mit trockenem Chlornatrium (Kochsalz) zusammenreibt und die Mischung in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weissem Glase mit conc. Schwefelsäure übergiesst und erwärmt, so entwickelt sich unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Theil der Glasröhre anfüllt und sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche aus einer Verbindung von Chromsäure und Chromchlorid (Chromacichlorid $= 2\,CrO^3 + CrCl^3$ oder $Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{O^2}{Cl}$) besteht. Wenn man lösliche oder unlösliche Chromsäuresalze in einem Probircylinder mit concent. Salzsäure übergiesst und erwärmt, so entwickelt sich Chlor, welches an dem Geruche und an der Farbe erkennbar, und die Mischung färbt sich grün. — Wenn das Chromsäuresalz in Auflösung sich befindet, so hat zwar die Behandlung mit Salzsäure denselben Erfolg, doch viel langsamer; setzt man aber zu der mit Salzsäure versetzten Mischung tropfenweise Weingeist zu, so geht die Reduction viel schneller vor sich, statt des Chlors entwickeln sich gechlorte ätherische Producte, und die Mischung färbt sich dunkelgrün. — Wird zu einem Chromsäuresalz verdünnte Schwefelsäure und darauf ein schwefeligsaures Salz zugesetzt, so wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, und die Mischung färbt sich grün.

37. Vanadin.

$V = 68{,}7$.

Vanadin.

§ 342. Del Rio, Professor der Mineralogie in Mexiko, machte 1801 bei der Untersuchung eines bei Zimapan in Mexiko vorkommenden Bleierzes die Entdeckung eines neuen Metalls, dem er, weil dessen Salze roth gefärbt erschienen, den Namen Erythronium beilegte, liess aber später die Entdeckung fallen, der Ansicht von Collet-Descotils sich anschliessend, dass das Bleierz von Zimapan chromsaures Bleioxyd sei. 1830 entdeckte Sefström, Bergmeister zu Fahlun, in dem Eisen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, dem er den aus der nordischen Mythologie entlehnten Namen Vanadin gab, und von dem bald darauf Wöhler nachwies, dass es mit dem Erythronium von Del Rio identisch sei, dessen Bleierz keineswegs als chromsaures, sondern als vanadinsaures Bleierz sich verhalte. Die

chemischen Verhältnisse des Vanadins wurden hauptsächlich durch Berzelius ermittelt und festgestellt.

Vanadin. Das reine Vanadin in dem Zustande, wie es beim Erhitzen von ammoniakalischem Vanadinchlorid in einem Strome trockenen Ammoniakgases erhalten wird, ist fast silberweiss, stark glänzend, pulverisirbar, unschmelzbar, zersetzt nicht das Wasser; an der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Rothglühen und verbrennt zu schwarzem Oxyde, wird nur von Salpetersäure und Königswasser angegriffen und aufgelöst; die Auflösung ist dunkelblau gefärbt. Es liefert mit Sauerstoff drei Verbindungen, Vanadinsuboxyd, VO, welches weder mit Säuren noch mit Basen sich vereinigt, Vanadinoxyd, VO^2, welches ein amphoteres Verhalten darbietet, und Vanadinsäure, VO^3. Die Auflösung der Vanadinoxydsalze ist blaugefärbt; Ammoniak bringt darin einen braunen Niederschlag hervor, welcher durch ein Uebermaass von Ammoniak nicht gelöst wird. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanadin, welches durch mehr Schwefelammonium mit tiefer Purpurfarbe aufgelöst wird. Galläpfelaufguss verhält sich wie gegen Eisenoxydlösung. Die Verbindungen des Vanadinoxyds mit den Alkalien sind mit brauner Farbe in Wasser löslich, die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff purpurroth.

Vanadinsäure. Die Vanadinsäure, durch Erhitzen des vanadinsauren Ammoniaks erhalten, ist rostfarben oder gelbroth, nur sehr wenig in Wasser löslich, viel mehr in Säuren und zwar mit gelber oder orangerother Farbe; beim Erhitzen verschwindet die Farbe, doch nicht immer. Durch viele desoxydirende Körper werden diese Auflösungen blau. Die vanadinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die Auflösung ist gelb oder auch farblos. Das vanadinsaure Ammoniak ist in einer gesättigten Auflösung von Salmiak unlöslich. Man benutzt diesen Umstand, um die Vanadinsäure von mehreren anderen Säuren und anderen Substanzen, mit denen sie gleichzeitig in Flüssigkeiten sich vorfindet, zu trennen. Die Vanadinsäure geht mit Vanadinoxyd mannigfache Verbindungen ein, welche im Wasser löslich sind. Die Farbe der Lösung ist purpurn, grün oder gelb. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure und ebenso auch das Vanadinoxyd in der äusseren Flamme zu einem klaren Glase auf, das von einem geringen Zusatz farblos, von einem grösseren aber gelb gefärbt ist; in der inneren wird es schön grün, wie vom Chromoxyd. Das chromgrüne Glas bleibt aber auch in der äusseren Flamme grün. — Wegen der Seltenheit ohne Anwendung.

38. Uran.

U = 59,5.

Uran. § 343. Klaproth entdekte 1789 in der Pechblende (Uranpecherz), welche man bis dahin bald für ein Zinkerz, bald für ein Eisenerz gehalten hatte, ein neues Metall, welches er nach dem wenige Jahre vorher entdeckten Planeten Uranus nannte. Doch war das, was er und die späteren Bearbeiter des Urans bis 1841 für das reine Metall hielten, kein solches, sondern Uranoxydul, wie durch Péligot um diese Zeit nachgewiesen wurde, welcher auch die Darstellung des reinen Metalls lehrte. Neuerdings hat es Deville durch Zusammenschmelzen eines Gemenges aus Uranchlorür (durch Behandeln von mit Kohle gemengtem Uranoxyde im Chlorstrome gewonnen) und Chlorkalium mit Natrium dargestellt. Das reine metallische Uran, wie man es durch Reduction von Uranchlorür mittelst Kalium erhält, ist ein schwarzes unschmelzbares Pulver, welches an der Luft bei geringer Erwärmung sich entzündet und zu Uranoxydul verbrennt. Das von Deville dargestellte Uran war zu Kugeln geschmolzen, welche zwar hart, aber doch einigermaassen hämmerbar waren und

Uransauerstoffverbindungen und deren Erkennung. ein spec. Gewicht = 18,4 besassen. Es zersetzt nicht Wasser, wird aber von verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Es geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, und bildet Uranoxydul, UO, welches basisch ist und mit Säuren grüne Salze liefert, die bei Zutritt der Luft sehr rasch sich höher oxydiren, und Uranoxyd, U^2O^3, das ein anphoterisches Verhalten darbietet, sich nämlich sowohl mit Säuren als auch mit Basen verbindet, daher es auch zuweilen Uransäure genannt wird. Das Uranoxyd ist gelb, giebt mit Säuren gelbe Auflösungen, worin säurefreie Alkalien gelbe Niederschläge veranlassen, welche Verbindungen von Uranoxyd (Uransäure) mit dem angewandten Alkali sind. Der im Handel unter dem Namen Uranoxyd vorkommende Körper ist mehrentheils Uranoxyd-Ammoniumoxyd, durch Fällung einer sauren Uranoxydlösung mit Aetzammoniak gewonnen. Wird zur Auflösung von Uranoxyd in einer Säure aufgelöstes kohlensaures Kali oder Natron zugefügt, so entsteht ein gelber Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welches durch mehr von dem kohlensauren Alkali zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, durch einen Zusatz von säurefreiem Alkali aber wieder vollständig gefällt wird. Dieses Verhalten ist besonders für das Uranoxyd charakteristisch und wird in Verbindung mit dem besonderen Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu dessen Erkennung und Trennung von anderen Substanzen benutzt. Schwefelwasserstoff verhält sich gegen saure Uranlösungen indifferent (Unterschied von Cadmium, Kupfer, Blei, Wismuth, Wolfram, Zinn, Antimon, Zink, dem Platin und den übrigen edelen Metallen), Schwefelammonium bewirkt einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefeluran, das durch mehr vom Schwefelammonium nicht merklich gelöst wird. Glasflüsse werden durch Uranoxyd eigenthümlich grünlichgelb gefärbt, daher dessen Anwendung bei der Fabrikation bunten Glases und auch in der Porzellanmalerei. Als Material zur Gewinnung desselben dient theils das Uranpecherz, worin das Uran als Uranoxyduloxyd mit anderen Sauerstoff- und Schwefelmetallen, Kieselsäure und Kalk gemengt enthalten, theils der Uranocker, welcher im Wesentlichen Uranoxydhydrat ist. — Ueber die Anwendung des essigsauren Uranoxyds als Reagens auf Phosphorsäure vgl. § 490.

39. Mangan.

Mn = 27,6.

Mangan. § 344. Das Mangan ist ein im Mineralreiche sehr verbreitetes Metall, mehrentheils oxydirt vorkommend. Der Braunstein, das am häufigsten vorkommende Manganerz, bei den Alten *Magnesia nigra* genannt, und lange Zeit mit dem Magneteisenstein (*Lapis Magnes*) verwechselt, wurde erst 1740 von Pott in Berlin und mit noch grösserer Bestimmtheit 1774 von Scheele als ein eigenthümliches Erz, zu dessen wesentlichen Bestandtheilen das Eisen nicht gehöre, erkannt, und noch in demselben Jahre stellte Gahn die reine metallische Grundlage, das Braunsteinmetall oder Mangan, daraus dar. Es hat eine weissgraue Farbe, ist sehr spröde, weniger hart als Gusseisen, lässt sich pulvern, besitzt ein spec. Gewicht = 8, schmilzt nur in sehr hoher Temperatur, zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird von wässerigen Säuren sehr rasch aufgelöst; in der Auflösung ist das Metall als Manganoxydul enthalten.

Mit Sauerstoff geht das Mangan fünf Verbindungen ein, nämlich Manganoxydul = MnO, Manganoxyd = Mn^2O^3, Man-

ganhyperoxyd $= MnO^2$, Mangansäure $= MnO^3$ und Uebermangansäure $= Mn^2O7$. Die drei ersten Oxydationsstufen kommen im Mineralreiche ziemlich häufig vor; das Manganoxydul, welches eine starke Base ist, immer mit anderen Körpern, welche Säuren sind, oder die Stelle einer solchen vertreten, verbunden, so mit Kohlensäure (Manganspath), Kieselsäure (Mangankiesel) und mit Manganoxyd (Hausmannit oder Schwarzmanganerz); das Manganoxyd kommt theils für sich (Braunit), theils als Manganoxydhydrat (Manganit oder Glanzmanganerz) vor. Das Manganhyperoxyd führt im reinen Zustande den Namen Pyrolusit (Weichmanganerz, Graubraunsteinerz) und macht, mehr oder weniger mit anderen Manganerzen gemengt, den Braunstein des Handels (*Manganum oxydatum nativum Ph. Bor.*) aus (vgl. § 346). Alle diese Manganerze werden im feingepulverten Zustande durch Erhitzen mit conc. Salzsäure zersetzt und das Mangan als Manganchlorür aufgelöst. Diejenigen, welche das Mangan höher als zu Manganoxydul oxydirt enthalten, veranlassen dabei die Entwickelung von Chlor. Mangansauerstoffverbindungen.

Die Erkennung des Mangans in diesen natürlichen Manganverbindungen geschieht sehr leicht sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege:

a) Man schmilzt auf dem Oehre des Platindraths eine Perle von kohlensaurem Natron, bringt auf diese eine sehr kleine Probe von dem auf Mangan zu prüfenden Körper und erhitzt in der äusseren Löthrohrflamme — bei Vorhandensein von Mangan färbt sich die Perle durch Bildung von mangansaurem Natron blaugrün, in der inneren (reducirenden) Flamme verschwindet die Farbe, erscheint aber in der äusseren (oxydirenden) von Neuem. Erkennung des Mangans in seinen Verbindungen.

b) Man mischt eine kleine Probe von dem zu prüfenden Körper mit zweifach-schwefelsaurem Kali, erhitzt die Mischung auf Platinblech über der Weingeistlampe bis zum schwachen Glühen, wodurch schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird, löst dann in einem Probircylinder in wenig Wasser auf, fügt officinelle reine Salpetersäure und etwas braunes Bleihyperoxyd zu, erwärmt und verdünnt dann mit Wasser — die Flüssigkeit erscheint nach Ablagerung des überschüssigen Bleihyperoxyds durch entstandene Uebermangansäure schön roth gefärbt.

§ 345. Das Manganoxydul, dessen Reindarstellung, wegen seiner grossen Neigung sich höher zu oxydiren, mit Schwierigkeiten verknüpft ist, bildet im Allgemeinen die Grundlage der Mangansalze, denn die Manganoxydsalze haben nur eine sehr geringe Beständigkeit. Die Manganoxydulsalze (*Sales manganosi*) sind theils in Wasser löslich (z. B. das schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure), theils nicht (z. B. das kohlensaure, phosphorsaure, weinsteinsaure). Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Manganoxydulsalze ist neutral, farblos oder schwach Verhalten der Mangansalze gegen Reagentien.

Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Reagentien.

röthlich gefärbt, wird nach Zusatz von etwas Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Unterschied von Arsen, Zinn, Antimon, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin) und ebenso auch nicht, nachdem die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt worden (Unterschied vom Zink). Wird aber die viel freie Salzsäure enthaltende Lösung zunächst mit einem Uebermaass von Aetzammoniak, wobei durch das entstandene Chlorammonium die Fällung von Manganoxydulhydrat verhindert wird (Unterschied von Thonerde), und dann mit Schwefelammonium versetzt, so entsteht ein blassröthlicher (fleischfarbener) Niederschlag von Schwefelmangan. Diese Reaction ist für die Manganoxydulsalze, denen ähnlich die Haloidsalze sich verhalten, charakteristisch. Sie kann aber natürlicherweise nicht wahrgenommen werden, wenn die Flüssigkeit auch gleichzeitig Eisen enthält. Dieses letztere muss vorher entfernt werden, was dadurch geschieht, dass man zunächst die Flüssigkeit mit einem Uebermaass von Salzsäure versetzt, dann etwas chlorsaures Kali zufügt und kocht, um das Eisen auf die höchste basische Oxydationsstufe überzuführen, darauf Aetzammoniak in Ueberschuss zusetzt, filtrit und zu dem Filtrate nun Schwefelammonium zumischt. — Ist die auf Mangan zu prüfende Flüssigkeit von Salzsäure und anderweitigen desoxydirenden Substanzen frei, so kann damit auch die S. 503 beschriebene Prüfung mittelst Salpetersäure und braunen Bleihyperoxyds, und ebenso auch bei Anwesenheit von Salzsäure die Prüfung mittelst kohlensauren Natrons in der äusseren Löthrohrflamme ausgeführt werden.

Quantitative Bestimmung des Mangans.

Die quantitative Bestimmung des Mangans geschieht in der Form von Manganoxydoxydul, worin das durch Fällung der Manganoxydul- oder Manganchlorürlösung mit kohlensaurem Natron gewonnene kohlensaure Manganoxydul oder das durch Fällung mittelst Aetznatrons gewonnene Manganoxydulhydrat durch anhaltendes Glühen im offenen Platintiegel verwandelt wird. Das Manganoxydoxydul zeigt die constante Zusammensetzung MnO, $Mn^2O^3 = 114{,}8$. 100 Th. desselben entsprechen demnach 93 Th. Manganoxydul und 72,2 Manganmetall.

1. Braunstein.

(*Manganum oxydatum s. hyperoxydatum nativum, Magnesia nigra s. vitriariorum, Lapis spurius.*)

Braunstein.

§ 346. Das im Handel unter dem Namen Braunstein vorkommende Manganerz besteht zwar im Wesentlichen aus Manganhyperoxyd ($MnO^2 = 43{,}6$), enthält aber stets nicht allein anderweitige sauerstoffärmere Manganerze, sondern auch verschiedenartige fremde Mineralsubstanzen (kohlensauren Kalk, Schwerspath, Eisenoxyd, Thon) beigemengt. Das reine natürliche Manganhyperoxyd, von den Mineralogen Pyrolusit genannt, er-

scheint strahlig-krystallinisch oder auch in rhombischen Prismen krystallisirt, besitzt Metallglanz, eine stahlgraue Farbe und giebt zerrieben ein graphitfarbenes Pulver und auf unglasirtem Porcellan einen ebenso gefärbten Strich. In gelinder Rothglühhitze wird es unter Abgabe von $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs zu Manganoxyd (Mn^2O^3), in starker Hellrothglühhitze unter Abgabe von $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffes zu Manganoxydoxydul ($Mn^3O^4 = MnO\ Mn^2O^3$) reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt es die Hälfte seines Sauerstoffes ab und wird demnach zu schwefelsaurem Manganoxydul. — Mit der doppelten Menge Kalihydrat geglüht, liefert es eine dunkelgrüne Masse, welche im Wesentlichen aus mangansaurem Kali besteht und schon lange unter dem Namen mineralisches Chamäleon bekannt ist, weil die Auflösung desselben in Wasser, welche Anfangs eine dunkelgrüne Farbe besitzt, allmälig durch blau, violett und purpur in carmoisinroth übergeht, und endlich unter Absatz von Manganhyperoxydhydrat sich entfärbt. — Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, veranlasst es für je 1 Aeq. (43,6) die Bildung von Wasser und das Freiwerden von 1 Aequiv. Chlor (35,5), und wird dabei in Manganchlorür verwandelt, nämlich Mangan-hyperoxyd.

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Hierauf gründet sich die grossartige Verwendung von Braunstein in der chemischen Technik und in den auf der Wirksamkeit des Chlors beruhenden verschiedenen Industriezweigen. Je grösser aber der Gehalt des Braunsteins an Substanzen, welche kein Hyperoxyd sind, also an sauerstoffärmeren Sauerstoff-Manganverbindungen, desto geringer ist die Ausbeute an Chlor bei der Behandlung einer gegebenen Gewichtsmenge desselben mit Salzsäure, und desto grösser ist der relative Verbrauch an letzterer. Es consumiren z. B.:

Verhalten der verschiedenen Manganoxyde gegen Salzsäure.

a) 100 Gewichtsth. Manganhyperoxyd 167,4 wasserleere Salzsäure und liefern 81,4 Chlor ($MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$).

b) 100 Gewichtsth. Manganoxyd 138,2 wasserleere Salzsäure und liefern 44,7 Chlor ($Mn^2O^3 + 3HCl = 2MnCl + 3HO + Cl$).

c) 100 Gewichtsth. Manganoxydoxydul 127,2 wasserleere Salzsäure und liefern 31,0 Chlor ($MnOMn^2O^3 + 4HCl = 3MnCl + 4HO + Cl$).

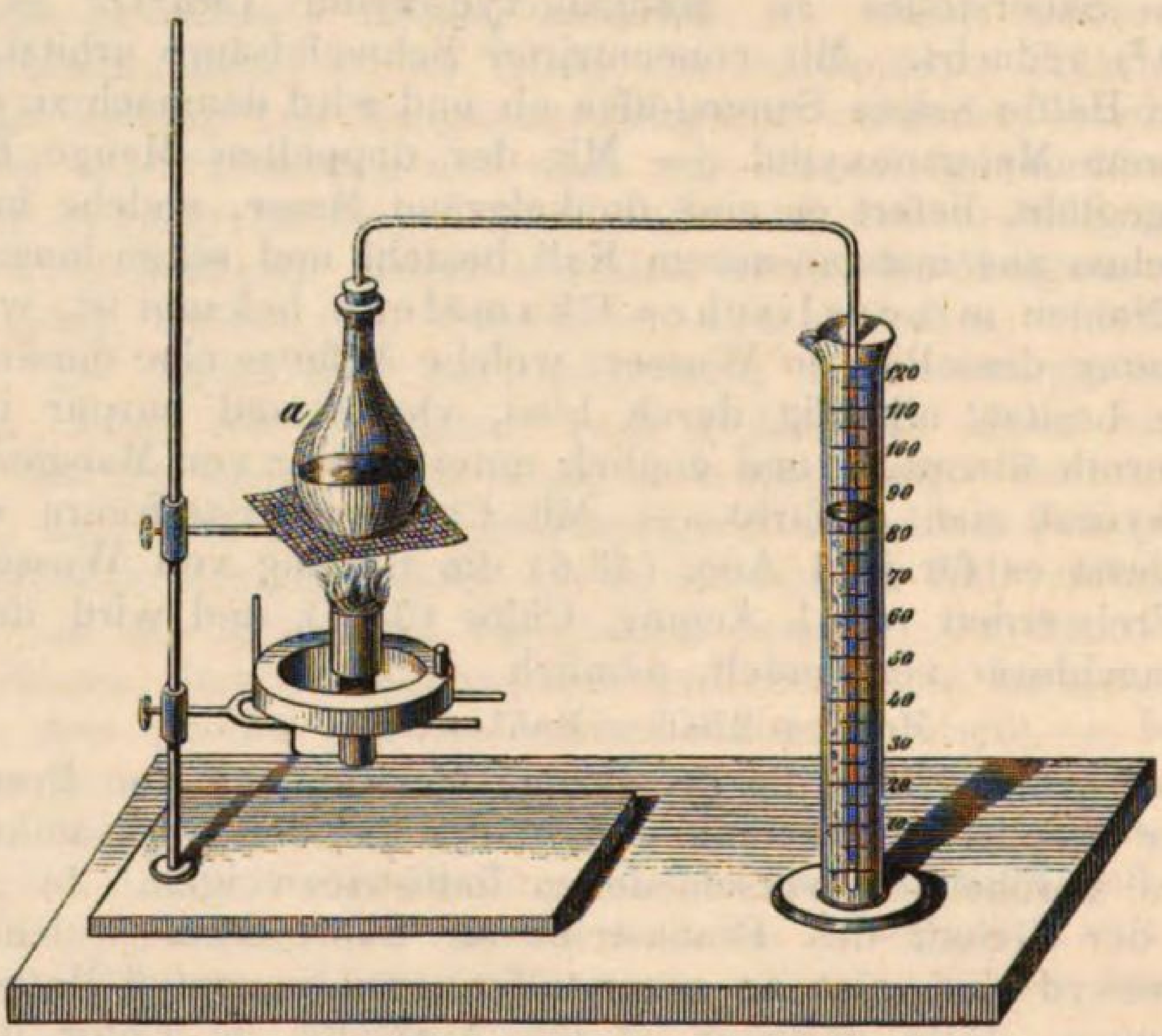
Dazu kommt, dass, wie schon erwähnt, der Braunstein des Handels ausserdem noch mancherlei fremde Substanzen (Wasser, Kalkspath, Schwerspath, Eisenoxyd) enthält, welche dessen Gehalt in einem gegebenen Gewichte mehr oder weniger vermindern und wohl auch Salzsäure consumiren (Kalkspath, Eisenoxyd). Es geht somit aus diesem Allen hervor, dass es für den Braunsteinconsumenten sehr wichtig ist, bei Ankauf grosser Quantitäten davon, denselben zuvor auf seinen Werth, oder, was dasselbe ist, auf seinen procentischen Gehalt an chlorentwickelndem Sauerstoff im Allgemeinen zu prüfen, und nicht selten werden von Fabrikanten dahin gehende Anfragen an den Apotheker gestellt.

Es sollen daher im Nachfolgenden einige zu solchem Ziele führende Untersuchungsmethoden mitgetheilt werden:

Quantitative Prüfung des Braunsteins.

a) Man übergiesst in einem Kochfläschchen (Fig. 99, *a*) 100 Centigrmm. oder 1 Grmm. von der höchst fein gepulverten Braunsteinprobe mit 10 Grmm. stärkster Salzsäure, verschliesst das Fläschchen mit einem luftdicht

Fig. 99.



schliessenden tubulirten Kautschukstöpsel, worin ein Gasableitungsrohr eingepasst ist, dessen äusserer längerer Schenkel in den in 100 Cub.-C. getheilten Messcylinder, der eine Auflösung von 10 Grmm. trockenem kohlensauren Kali in 60—80 C.-C. Wasser enthält, bis auf den Boden eintaucht, und erhitzt dann über der Weingeistlampe Anfangs gelinde, allmälig stärker und fährt damit fort, bis alles Schwarze verschwunden ist. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man den Kochapparat schnell vom Feuer hinweg, giesst den Messcylinder bis zum 100sten Theilstriche mit destillirtem Wasser voll, schüttelt um und verfährt mit dieser Flüssigkeit ganz so wie S. 478 bei der Prüfung des Chlorkalks angegeben, aber mit dem Unterschiede, dass zur Bereitung der Eisenflüssigkeit nicht 15,5 Grane, sondern 196 Centigrmm. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul angewandt werden. Da nun jeder Volumtheil von der alkalischen Flüssigkeit einem Centigrmm. Braunstein entspricht, die in Anwendung genommenen 196 Centigrmm. Eisenoxydulsalz aber 25 Centigrmm. Chlor zur Oxydation bedürfen, so drücken auch diese letzteren die Ausbeute an Chlor aus, welche von den den verbrauchten Volumtheilen der alkalischen Lösung gleichwerthigen Centigrammen Braunstein geliefert worden ist. 1 Aeq. Chlor = 35,5 entspricht 1 Aeq. reinem Manganhyperoxyd = 43,6; 25,0 Chlor sind folglich = 30,7 reinem Hyperoxyd. Hätte man demnach reines Hyperoxyd zur Prüfung verwandt, so würden zur Oxydation von 196 Centigrmm. schwefelsaurem Eisenoxydul zwischen 30 und 31 Volumth. von der alkalischen Flüssigkeit erforderlich gewesen sein. Da aber in allen Fällen der Braunstein des Handels mehr oder weniger geringhaltiger ist, so wird bei Prüfung von käuflichem Braun-

stein der Verbrauch an Chloralkaliflüssigkeit jedenfalls immer mehr als 30 Volumtheile betragen, doch wird gewöhnlich noch soviel davon übrigbleiben, dass man mit dem Reste den Versuch zur Controlle noch einmal wird wiederholen können. Um den der Chlorausbeute entsprechenden absoluten Sauerstoffgehalt des Braunsteins kennen zu lernen, hat man nur nöthig, erstere durch 2,2162 zu theilen, denn in der That giebt das Aequivalent des Chlors durch 2,2162 getheilt als Quotient das Doppelte vom Aequivalent des Sauerstoffs, nämlich $\frac{35,5}{2,2162} = 16$. — Im Handel wird der Werth des Braunsteins gewöhnlich durch eine Zahl ausgedrückt, welche die dem Braunstein äquivalente Menge reinen Superoxyds angiebt. Man erhält diese Zahl, wenn man die die Chlorausbeute ausdrückende Zahl mit 1,231 multiplicirt, denn in der That ist $35,5 \times 1,231 = 43,7$. Quantitative Prüfung des Braunsteins

b) Man wäge 3 Grmm. des fein zerriebenen Braunsteins ab, bringe sie in ein Setzkölbchen und giesse Wasser und etwas concentrirte Schwefelsäure darauf, so dass eine dünnflüssige Masse erzielt wird. Nun stelle man das Kölbchen auf eine Wage, daneben in einem Schächtelchen 8—9 Grmm. krystallisirte Kleesäure und bringe Alles in's Gleichgewicht. Nachdem dies geschehen, bringe man die Kleesäure ohne Verlust in den Kolben und befördere die Einwirkung durch gelindes Umschütteln. Es entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit erwärmt sich und das ganze Gefäss wird um das Gewicht der entwickelten Kohlensäure leichter. Nachdem die Zersetzung des Braunsteins vollendet ist, was an dem Verschwinden der schwarzen Farbe des Braunsteins, dem Hervortreten der Ockerfarbe des Eisenoxyds und dem Aufhören der Gasentwickelung zu erkennen ist, bestimmt man den Gewichtsverlust. Derselbe ist genau gleich dem Gehalt an reinem Hyperoxyd. Dieses besteht nämlich aus 1 Aeq. Mangan und 2 Aeq. Sauerstoff. Die Kleesäure ist C^2C^3; tritt hierzu 1 Aeq. Sauerstoff vom Braunstein, so entstehen 2 Aeq. Kohlensäure $= 2CO^2$. Nun wiegen 1 Aeq. Manganhyperoxyd und 2 Aeq. Kohlensäure sehr nahe gleichviel, nämlich 44. Da 3 Grmm. Braunstein zur Prüfung angewandt wurden, so giebt $^1/_3$ des Gewichtsverlustes den Gehalt in 1 Grmm., und man hat dann nur mit 100 zu multipliciren, also nur das Decimalkomma zwei Stellen nach Rechts zu rücken, um den Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd zu erfahren. Angenommen, der Gewichtsverlust habe 2 Grmm. betragen, so enthält 1 Grmm. Braunstein $^2/_3 = 0,666$ Grmm. Superoxyd, und der Procentgehalt beträgt sonach 66,6. Der etwaige Gewichtsverlust durch die mit dem Kohlensäuregas verdunstete Feuchtigkeit wird durch das höhere Gewicht des in dem Kölbchen zurückgebliebenen Kohlensäuregases im Vergleich zum Gewicht der Luft, womit ursprünglich das Kölbchen angefüllt war, compensirt (vgl. Mohr in s. Commentar B. 2, S. 124, und Lehrbuch der Titrirmethode Abth. 1, S. 167). mittelst Kleesäure,

c) Man verfährt ganz in derselben Weise wie unter *a* angegeben, leitet aber das sich entwickelnde Chlorgas in eine klare Lösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure, welche in einem Kochfläschchen vorgeschlagen wird. Sobald aller Braunstein zersetzt ist, entfernt man den Aufschliessungsapparat schnell vom Feuer, setzt an dessen Stelle die Flasche mit der getrübten Probeflüssigkeit auf das Drahtnetz, erhitzt den Inhalt bis zum Kochen und erhält ihn dabei, bis alle übriggebliebene schwefelige Säure ausgetrieben ist. Den entstandenen schwefelsauren Baryt sammelt man in einem Filter, für welches ein zweites Filter von gleicher Schwere als Tara dient, süsst vollständig aus, trocknet dann das Filter sammt Inhalt in einem Luftbade bei 110° C. und wägt. 1 Aeq. schwefelsaurer Baryt = 116,5 entspricht 1 Aeq. reinem Hyperoxyd = 43,6. $\frac{116,5}{43,6} = 2,672$, folglich giebt jedwede Menge gewonnenen schwefelsauren mittelst schwefeliger Säure.

Baryts, durch 2,672 getheilt, als Quotienten die entsprechende Menge reinen Hyperoxyds.

Der Braunstein dient, abgesehen von seiner Verwendung zur Gewinnung von Sauerstoffgas und von Chlor, theils unmittelbar, theils mittelbar als Material zur Darstellung anderweitiger Manganpräparate, von denen das Manganchlorür, das schwefelsaure und das kohlensaure Manganoxydul zuweilen als Arzneimittel, das übermangansaure Kali als Reagens benutzt wird.

2. Manganchlorür.

$MnCl = 63,1.$

(Salzsaures Manganoxydul, *Chloretum manganosum, Manganum muriaticum.*)

Mangan-Chlorür. § 347. Ein Gemeng aus gleichen Gewichtstheilen höchst fein gepulverten krystallisirten Braunsteins und rohem krystallisirten Salmiak wird in einem irdenen Tiegel allmälig bis zum Rothglühen erhitzt und dabei so lange erhalten, als noch ammoniakalische Dämpfe entweichen. Die rückständige Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung filtrirt. Das blassröthlich gefärbte Filtrat wird zunächst mit Anwendung einer kleinen Portion desselben mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft. Sollte hierdurch irgend eine Trübung eintreten, so muss das Ganze mit einem Uebermaass von Schwefelwasserstoffgas behandelt und dann abermals filtrirt werden. Die durch Schwefelwasserstoff nicht weiter veränderliche Flüssigkeit wird endlich zur Krystallisation oder zur Trockene verdunstet. — Bei diesem Processe wird das Manganhyperoxyd durch Wasserstoff aus dem Salmiak reducirt, wobei ein Gemeng von Stickgas, Ammoniakgas und Wasserdampf entweicht, und das Chlor bleibt, mit dem Mangan zu Manganchlorür verbunden, zurück. Der Braunstein muss höchst fein gepulvert angewandt werden, um die Berührungspunkte zwischen diesem und dem Salmiak möglichst zu vervielfältigen, damit möglichst wenig von letzterem unzersetzt entweiche. Die Anwendung von krystallisirtem Braunstein ist nothwendig, damit das Präparat nicht mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, von den erdigen Einmengungen des dichten Erzes herrührend, verunreinigt werde.

Dessen Eigenschaften. Das Manganchlorür krystallisirt aus der langsam verdunsteten Lösung in Gestalt von dicken, länglichen, vierseitigen Tafeln (2- und 1gliedrig) von blassröthlicher Farbe, welche 4 Aequiv. Wasser (36,4 %) enthalten; eingedampft, erscheint es als ein blass rosenrothes Salzpulver mit nur 12—15 % Wasser. Wird es längere Zeit über 100^0 erhitzt, so verliert es alles Wasser, kommt endlich in der Rothglühhitze in feurigflüssigen Fluss und erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse von krystallinisch-blätterigem Gefüge; es ist nicht flüchtig, in Wasser und Weingeist sehr löslich. — Man erkennt das Manganchlorür als solches

an der Farbe und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Schwefelammonium und Silberlösung. Das erstere Reagens bewirkt einen reichlichen blassröthlichen (fleischfarbenen), das letztere auch in der verdünntesten Lösung einen weissen käsigen Niederschlag. Die Reinheit ergiebt sich aus dem Nichtgefärbt- und -getrübtwerden der wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser (fremde, durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle), Schwefelsäure (Kalk, Baryt) und starken Weingeist (fremde, in Weingeist unlösliche Salze). Erkennung und Prüfung des Manganchlorürs.

3. Schwefelsaures Manganoxydul.

$MnO\,SO^3 = 75{,}6$.

(Manganvitriol, *Manganum sulfuricum, Sulfas manganosus.*)

§ 348. Zwei Theile höchst fein gepulverter Braunstein werden in einem hessischen Tiegel mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure angerührt, der Tiegel zwischen Kohlen sehr allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt und dabei so lange erhalten, als noch Dämpfe entweichen. Unter Austreibung von Sauerstoff (vgl. S. 505) entsteht schwefelsaures Manganoxydul. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit filtrirt, von dem Filtrate ein kleiner Theil mit kohlensaurem Natron gefällt und der aus kohlensaurem Manganoxydul bestehende Niederschlag der übrigen Flüssigkeit zugefügt und damit in der Wärme digerirt, um hierdurch jede Spur etwa vorhandenen Eisenoxyds zu beseitigen. Man filtrirt eine kleine Probe von der trüben Mischung ab und versetzt das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser und darauf mit einigen Tropfen Salmiakgeist, — veranlasst das Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Trübung und besitzt der entstehende Niederschlag (Schwefelmangan) eine reine blassröthliche Farbe, so ist das Filtrat frei von fremden Metallen; gegenfalls müsste zu dem Unfiltrirten noch etwas kohlensaures Manganoxydul zugefügt, die Digestion noch eine Zeitlang fortgesetzt und dann erst das Ganze von dem Unaufgelösten klar abfiltrirt werden. Von dem Filtrate wird abermals eine Portion mit Schwefelwasserstoffwasser auf durch letzteres aus neutraler Lösung fällbare Metalle (z. B. Kupfer) geprüft. Sollte sich hierbei die Gegenwart eines solchen Metalles kundgeben, so müsste die gesammte Flüssigkeit der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas unterworfen werden. Endlich wird die reine Lösung zunächst in einer Porcellanschaale durch Verdunsten in der Wärme concentrirt und darauf in einem zwischen 20—30° R. warmen Raume zur langsamen Verdunstung und Krystallisation hingestellt. Schwefelsaures Manganoxydul.

Das schwefelsaure Manganoxydul bildet blassröthliche Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, und zwar ist der Wassergehalt verschieden je nach den Temperaturverhältnissen, unter Dessen Eigenschaften.

welchen die Krystallisation vor sich geht. Die Krystalle, welche unterhalb 6° C. entstehen (2- und 1gliedrig), enthalten 7 Aeq. Wasser und haben die Gestalt des Eisenvitriols. Die Krystalle, welche sich zwischen 7 und 20° C. bilden (eingliedrig), enthalten 5 Aeq. Wasser und sind mit dem Kupfervitriol isomorph. Die zwischen 20 und 30° entstehenden Krystalle sind rhombische Prismen (2gliedrig) und enthalten 4 Aeq. Wasser. Das schwefelsaure Manganoxydul ist in Wasser sehr reichlich löslich, nicht aber in Weingeist.

Erkennung und Prüfung des schwefelsauren Manganoxyduls.

Man erkennt das schwefelsaure Manganoxydul als solches am äusseren Ansehen und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Schwefelammonium und Barytsalzlösung. Das erstere Reagens verhält sich wie gegen Manganchlorürlösung, das letztere veranlasst auch in der verdünntesten Lösung einen weissen, durch Salzsäure nicht auflöslichen Niederschlag. Die Reinheit geht aus dem Verhalten von Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium zur wässeriger Lösung hervor. Das erstere Reagens darf weder Färbung noch Trübung, das letztere nur einen rein blassröthlichen Niederschlag veranlassen.

4. Kohlensaures Manganoxydul.

(*Manganum carbonicum, Carbonas manganosus.*)

Kohlensaures Manganoxydul.

§ 349. Eine Auflösung von Manganchlorür oder schwefelsaurem Manganoxydul in 10 Th. Wasser wird unter Umrühren mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron versetzt, so lange als noch eine Trübung stattfindet. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag in einem Filter oder auf einem Seihetuch von gebleichter Leinwand, süsst mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser aus und lässt endlich in gelinder Wärme trocknen. Es ist ein weisses Pulver mit einem Stich in's Bräunliche, besteht im Wesentliehen aus wasserhaltigem neutralen kohlensauren Manganoxydul mit wechselnden Mengen von Manganoxydulhydrat. Wird es bei Luftzutritt bis 150° C. erhitzt, so geht das Manganoxydulhydrat in Manganoxydhydrat über, während die kohlensaure Verbindung unzersetzt bleibt, und das Präparat wird dunkelbraun; bei 200° wird es dunkelschwarz und in halbgewässertes Manganhyperoxyd übergeführt. — Das kohlensaure Manganoxydul löst sich unter Austreibung der Kohlensäure in concentrirtem Essig, und die Auflösung liefert beim Verdunsten und Erkalten blassröthliche tafelförmige Krystalle von essigsaurem Manganoxydul (*Manganum aceticum*), welche an der Luft unveränderlich sind, sich in 3 ½ Th. kaltem Wasser und auch in Weingeist lösen. In ähnlicher Weise kann auch das baldriansaure Manganoxydul (*Manganum valerianicum*) dargestellt werden, welches ebenfalls in Wasser sehr löslich ist und tafelförmige Krystalle liefert.

Essigsaures und baldriansaures Manganoxydul.

5. Uebermangansaures Kali.

$KOMn^2O^7 = 158,4$.

(*Kali hypermanganicum.*)

§ 350. Dieser Körper, welcher in neuerer Zeit in der analytischen Chemie eine grosse Bedeutung erlangt hat, wird am besten folgendermaassen bereitet: Zwanzig Gewichtstheile Aetzkaliflüssigkeit von 1,34 spec. Gew. werden in einem eisernen Kessel bis auf ungefähr den dritten Theil eingekocht, darauf eine Mischung aus 4 Th. sehr fein gepulvertem Manganhyperoxyd und $3\frac{1}{2}$ Th. chlorsaurem Kali eingerührt und die Mischung unter fortdauerndem Umrühren bis zur staubigen Trockene verdunstet. Die trockene Masse wird hierauf in einem hessischen Tiegel allmälig bis nahe zum Rothglühen erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, eine Schmelzung aber vermieden, die etwas weiche Masse aber noch heiss aus dem Tiegel genommen, welcher sogleich zur Erhitzung einer neuen Portion des Gemenges noch einmal dienen kann. Die trockene Masse, im Wesentlichen aus Chlorkalium und mangansaurem Kali bestehend, wird zerrieben, in einer Porcellanmensur mit dem 20fachen Gewichte kochenden Wassers übergossen, wobei das mangansaure Kali in freies Kali, übermangansaures Kali und Manganoxydhydrat zerfällt ($3KOMnO^3 = KOMn^2O^7 + 2KO + MnO^2HO$), eine Zeitlang mittelst eines Porcellanspatels umgerührt, dann absetzen gelassen. Die Flüssigkeit wird klar abgegossen, der Bodensatz von Neuem mit Wasser angerührt, abermals absetzen gelassen und abgegossen. Der Bodensatz wird endlich in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas grobem Glaspulver verstopft ist, gebracht und abtropfen gelassen. Die gesammten Flüssigkeiten werden in einer grossen Porcellanschaale vereinigt, mittelst verdünnter reiner Salpetersäure fast neutralisirt, was man am besten dadurch erkennt, dass man von Zeit zu Zeit einige Tropfen von der Flüssigkeit in Bittersalzlösung fallen lässt, — so lange noch eine reichliche Fällung stattfindet, kann noch mit dem vorsichtigen Zusatze von verdünnter Salpetersäure fortgefahren werden. Die violettrothe Flüssigkeit wird endlich rasch abgedampft, bis sich auf der Oberfläche Krystalle zu bilden beginnen, worauf man erkalten lässt. Man giesst die Flüssigkeit von den Krystallen ab, sammelt dieselben in einem Trichter, lässt gut abtropfen und darauf auf einem Dachziegel vollkommen austrocknen. Man wiederholt mit der Mutterlauge das Abdampfen und Erkaltenlassen so lange, als noch übermangansaures Kali auskrystallisirt. Die späteren Krystalle sind gewöhnlich durch etwas überchlorsaures Kali verunreinigt oder auch mit Chlorkaliumkrystallen untermischt. Diese werden für sich aufbewahrt; sie sind zur Darstellung der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali vollkommen gut verwendbar. — Die gesammten Mutterlaugen werden zuletzt mit etwas verdünntem Zuckersyrup vermischt. Alle noch in Auflö-

Darstellung von übermangansaurem Kali.

sung befindliche Uebermangansäure wird hierdurch zu braunem Manganoxydhydrat reducirt, welches niederfällt; es wird mit dem, was sich im Laufe der Operation abgeschieden hat, vereinigt und kann mit grossem Vortheil, da es sehr fein zertheilt ist, bei der nächsten Bereitung von übermangansaurem Kali benutzt werden.

Eigenschaften des übermangansauren Kali's.

Das übermangansaure Kali bildet metallglänzende, dunkelpurpurfarbene, nadelförmige Krystalle (2gliederig) von so dunkeler Färbung, dass sie fast schwarz erscheinen; sie sind in 16 Theil. Wasser von 15° C. Temperatur löslich, die Lösung erscheint hochpurpurroth gefärbt, die verdünnte Lösung hat eine prachtvolle rothe Farbe mit einem Strich in das Violette. Das Färbungsvermögen ist überhaupt ausserordentlich stark. Desoxydirende Substanzen bewirken mehr oder weniger schnell eine Entfärbung, so besonders schwefelige Säure, Oxalsäure, Ameisensäure (nicht aber Essigsäure), Eisenoxydul-, Zinnoxydul- und Quecksilberoxydulsalze. Die Entfärbung durch Eisenoxydulsalz, dessen Lösung zuvor mit einem Uebermaass von freier Säure versetzt worden, geschieht augenblicklich, die farblose Mischung enthält nun Manganoxydul und Eisenoxyd ($Mn^2O^7 + 10 FeO = 5 Fe^2O^3 + 2 MnO$) in der zugesetzten Säure gelöst. Das Entfärbungsvermögen der Eisenoxydullösung steht in genauem Verhältnisse zu dem Gehalt der Lösung des übermangansauren Kali's an diesem Salze und umgekehrt. Hierauf beruht die Anwendung einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali zur Bestimmung des Eisengehaltes irgend einer eisenoxydulhaltigen Flüssigkeit, welche ausser dem Eisenoxydul keine anderweitigen desoxydirenden Substanzen enthält. Zur Titrirung der Lösung des übermangansauren Salzes kann man sich des durch Fällung mit Weingeist gewonnenen krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls bedienen, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $FeO SO^3 7HO = 139$ entspricht, wovon also 4964 Milligrmm. (= 4,964 Grmm.) 1000 Milligrmm. = 1 Grmm. Eisen im Zustande von Oxydul enthalten (denn 28000 : 139000 = 1000 : 4964), folglich 565,7 Milligrmm. (= 0,5657 Grmm.) übermangansaures Kali zu entfärben vermögen, denn $10 Fe (= 280) : KO Mn^2O^7 (= 158,4) = 1 : 0,5657$. Löst man somit 4,964, oder in runder Zahl 5 Grmm. von dem Eisensalz in so viel Wasser, wozu man einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, dass das Volum des Ganzen 100 C.-C. beträgt, so entspricht jeder Cub.-Centimeter von der Lösung 100 Milligrmm. Eisen.

Titrirte Lösung von übermangansaurem Kali.

Soll nun eine Lösung von übermangansaurem Kali titrirt werden, so misst man 10 C.-C. von der Lösung des Eisensalzes ab, giesst in eine grössere Flasche, wäscht den Messcylinder mit zwei- oder dreimal so viel Wasser aus, verdünnt noch mehr mit Wasser, so dass das Ganze ungefähr 100 C. C. betrage, fügt etwas conc. Schwefelsäure zu und giesst aus einer in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ C.-C. getheilten Bürette von der Lösung des übermangan-

sauren Kali's so lange hinzu, bis die Mischung eine beim Umschwenken und Schütteln nicht alsbald verschwindende röthliche Färbung annimmt, und liest dann ab, wie viel von der rothen Flüssigkeit verbraucht worden. Diese Menge entspricht 0,1 Grm. oder 100 Milligrmm. Eisen. Es ist am zweckmässigsten, die rothe Flüssigkeit von solcher Concentration zu haben, dass 16 bis 20 C.-C. derselben 10 C.-C. von der Eisenlösung entsprechen. Ergiebt sich daher bei der Titrirung, dass die rothe Flüssigkeit bedeutend stärker ist, so verdünnt man dieselbe mit einer angemessenen Menge Wasser und titrirt der Sicherheit wegen von Neuem. Die Lösung hält sich in einer mit Glasstöpfel versehenen Flasche ziemlich lange unverändert, muss aber doch von Zeit zu Zeit revidirt werden.

40. Eisen.

Fe = 28.

§ 351. Das Eisen, *Ferrum*, wohl das nützlichste aller Metalle, ist schon in den frühesten Zeiten bekannt gewesen, obwohl es niemals gediegen, d. h. ausser Verbindung mit nichtmetallischen Stoffen vorkommt, ausser im Meteoreisen, welches nicht irdischen Ursprungs ist. Im oxydirten und geschwefelten Zustande dagegen gehört das Eisen zu den im Mineralreiche verbreitesten Substanzen, auch macht es einen normalen Bestandtheil des Blutes der Menschen und aller rothblütigen Thiere aus. Vorkommen des Eisens.

Die Erze, aus welchen Eisen dargestellt wird, sind ausschliesslich Sauerstoffverbindungen, nämlich: Magneteisenstein (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Rotheisenstein (Eisenoxyd), Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul), Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat), Thoneisenstein (ein Gemenge von Spatheisenstein, Eisenoxydhydrat und Thon), Bohnerz (kieselsaures Eisenoxydul mit mehr oder weniger Eisenoxydhydrat), Raseneisenstein oder Sumpferz (phosphorsäurehaltiger thoniger und kalkiger Brauneisenstein). Diese Erze werden zuerst geröstet, um Wasser und Kohlensäure auszutreiben, dann zerkleinert und mit Kohlen und passenden aus Quarz oder Kalk, je nach der Art der den Erzen beigemengten Gangart, bestehenden Zuschlägen gemengt in eigenthümlich construirten Oefen, sogenannten Hohöfen, dem Reductionsprocesse unterworfen. Das desoxydirte Eisen verbindet sich bei diesem Processe mit Kohlenstoff, wird dadurch leichtflüssig, sammelt sich daher auf dem unteren Theile des Ofens unter den Schlacken an und wird nebst diesen von Zeit zu Zeit abgelassen. Dessen Gewinnung.

Das so erhaltene Eisen heisst nun Roheisen oder Gusseisen, enthält nebst geringen Mengen von Kiesel, Alumium und Mangan bis gegen 5 % Kohlenstoff und ist dadurch leicht schmelzbar, aber spröde. Um es hämmerbar zu machen, wird es in Roheisen.

Flammenöfen unter Zutritt von Luft aus starken Gebläsen und fortdauerndem Durcharbeiten umgeschmolzen, gepuddelt, gefrischt, bis es in Folge theilweiser Oxydation und Verschlackung der genannten Gemengtheile zähflüssig geworden ist, dann durch Brechstangen in Klumpen zertheilt, diese wieder in Stücke zerhauen, durch Hämmern und Walzen von den eingeschlossenen Schlacken befreit, ausgereckt und endlich in Stäbe (Stabeisen) oder flache Tafeln (Bandeisen) in der Hitze ausgeschmiedet.

Schmiedeeisen. Das so zubereitete Eisen heisst nun Frischeisen, Puddeleisen, Schmiedeeisen; es enthält immer noch gegen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ % Kohlenstoff und kleine Mengen anderer Beimischungen, von denen manche, z. B. Mangan, der Güte des Eisens keinen Eintrag thun, andere dagegen, z. B. Schwefel, Phosphor, Kupfer, demselben verschiedene Untugenden (Roth-, Kalt- und Rohbrüchigkeit) ertheilen. Gutes Stabeisen besitzt ein specifisches Gewicht im Mittel = 7,7, ist grauweiss, von körnig-zackigem Gefüge und hackigem Bruch. Es ist sehr strengflüssig, lässt sich aber in schwacher Weissglühhitze schweissen, d. h. getrennte Stücke lassen sich durch Hämmern vereinigen, gleichsam zusammenkneten; wird bei allen Temperaturen unter der Rothglühhitze vom Magnete angezogen und dann durch Induction selbst magnetisch, aber nur vorübergehend, d. h. so lange, als es sich innerhalb der magnetischen Sphäre des letzteren befindet.

Stahl. Der Stahl ist ein Kohlenstoffeisen, welches bezüglich des Kohlenstoffgehalts zwischen Stabeisen und Gusseisen mitteninne steht, 1 bis 1,2 % Kohlenstoff enthält und durch diesen grösseren Kohlenstoffgehalt weit härter ist als Stabeisen, aber weit weniger spröde als Gusseisen, zwar schwieriger magnetisch wird, dann aber den magnetischen Zustand dauernd beibehält. — Kohlenstofffreies Eisen erhält man durch Zusammenschmelzen von 4 Th. gefeiltem guten

Reines Eisen. Stabeisen mit 1 Theil Eisenoxyd bei stärkstem Gebläsefeuer im Sefström'schen Ofen. Durch den Sauerstoff des Oxyds werden die verbrennlichen Einmengungen des Eisens verbrannt. Man erhält einen sogenannten König (Regulus) von fast silberweisser Farbe, schuppigem, muscheligem, zuweilen krystallinischem Bruch, eine ausgezeichnete Politur annehmend, weicher als Stabeisen, aber ausserordentlich zähe, spec. Gew. = 7,84.

Verhalten gegen Luft, Wasser und Säuren. Das compacte Eisen oxydirt sich nicht in trockener Luft und auch nicht in luftfreiem Wasser, wohl aber in feuchter Luft und lufthaltigem Wasser, zersetzt nicht das Wasser bei dessen Siedepunkt, wohl aber bei beginnender Glühhitze und in der Kälte bei Gegenwart einer Säure, und zwar auch der schwächsten; es wird Wasserstoffgas entwickelt und gleichzeitig in gewissen Fällen auch Ammoniak erzeugt. Gehört die Säure zu denen, welche mit oxydirtem Eisen lösliche Salze erzeugen, so geht das neue Product in das Wasser, womit die Säure verdünnt war, über, doch findet auch bei Uebermaass an Säure die Auflösung niemals

vollständig statt, immer bleibt ein kohliger Rückstand zurück, auch ist das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch geringe Mengen von Kohlenwasserstoffgas, wohl auch Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoffgas verunreinigt, riecht daher unangenehm. Bei einer Temperatur von etwa 230° erlangt das Eisen die Eigenschaft, sich auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oberflächlich zu oxydiren. Seine polirte Oberfläche überzieht sich mit einer äusserst dünnen Haut von Oxyd, welche bei steigender Temperatur an Dicke zunimmt, wodurch die verschiedenen sogenannten Anlauffarben entstehen. In starker Weissglühhitze verbrennt das Eisen unter heftigem Funkensprühen. Verhalten des Eisens in der Hitze.

§ 352. Das Eisen geht mit Sauerstoff drei verschiedene Verbindungen ein, nämlich Eisenoxydul = FeO, Eisenoxyd = Fe^2O^3 und Eisensäure = FeO^3. Das Eisenoxydul ist eine starke Base, für sich aber nicht isolirbar, sondern nur in Verbindung mit Eisenoxyd als Eisenoxyduloxyd ($FeOFe^2O^3$) oder in Verbindung mit Säuren im Zustande von Eisenoxydulsalzen bekannt. Diese letzteren, ebenso wie die entsprechenden Haloidsalze, sind in wasserleerem Zustande meistens weiss, in gewässertem Zustande bläulichgrün, verlieren beim Glühen bei Luftabschluss die Säure, wenn diese flüchtig oder durch Feuer zersetzbar ist, und es bleibt, je nach der Säure, entweder Eisenoxyd (Schwefelsäure und Salpetersäure) oder Eisenoxyduloxyd (Kohlensäure) oder metallisches und Kohlenstoffeisen (organische Säuren) zurück. Sie entziehen im wässerigen Zustande der Luft und manchen Metalloxyden Sauerstoff, und das Eisenoxydulsalz verwandelt sich in Oxydsalz; ist keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd, dessen Sättigungscapacität in geradem Verhältnisse zum vermehrten Sauerstoffgehalte grösser ist als die des Oxyduls, aufgelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbes oder braunes basisches Salz nieder. Sie sind in Wasser löslich, oder auch nicht; die unlöslichen werden durch freie Säure, besonders Chlorwasserstoffsäure, gelöst. Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Eisenoxydulsalze besitzt einen süsslichen tintenhaften Geschmack, wird durch Schwefelwasserstoff nur sehr unvollständig schwarz gefällt, gar nicht, wenn die Säure vorwaltet (Unterschied von Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen), vollständig durch Schwefelammonium; der schwarze Niederschlag, hydratisches Schwefeleisen, ist in einem Ueberschuss von Schwefelammonium unlöslich. Wenn eine Flüssigkeit nur eine sehr geringe Spur eines Eisensalzes enthält, so färbt sie sich durch Schwefelammonium nur grün, und erst allmälig setzen sich schwarze Flocken von Schwefeleisen ab. Säurefreies Kali fällt weisses Eisenoxydulhydrat nieder, welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sehr bald bläulich, schmutziggrün, dann, zu Eisenoxyd werdend, rostbraun sich färbt. Aetzammoniak fällt die

Eisen-Sauerstoff-verbindungen.

Verhalten der Eisenoxydulsalze gegen Reagentien.

Verhalten der Eisenoxydulsalze gegen Reagentien.

Eisenoxydulsalze nur unvollständig; hat man aber vorher das Oxydul mittelst Chlor in Oxyd verwandelt, so findet die Fällung vollständig statt, auch wird der Niederschlag, Eisenoxydhydrat, weder durch einen Ueberschuss von Ammoniak (Unterschied vom Zink, Kobalt, Nickel), noch durch kohlensaures Ammoniumoxyd (Unterschied vom Uran) gelöst. Nicht minder wird auch aus derselben mit Chlor behandelten Lösung nach vorgängiger genauer Neutralisation mit Aetzammoniak mittelst neutralen bernsteinsauren Alkali's alles Eisenoxyd als bernsteinsaures Salz gefällt (Unterschied vom Mangan). Gelbes Blutlaugensalz giebt einen bläulichen, rothes Blutlaugensalz einen dunkelblauen Niederschlag, und zwar letzteres auch bei sehr grosser Verdünnung. Galläpfeltinctur und ebenso Gerbsäurelösung färben und fällen nicht die Eisenoxydulsalze, wenn sie frei von Oxyd sind; aber an der Luft färbt sich das Gemisch allmälig violettschwarz.

Verhalten der Eisenoxydsalze gegen Reagentien.

Das Eisenoxyd ist ein amphoterisches Oxyd, d. h. es verhält sich gegen Säuren wie eine Base, gegen Basen wie eine Säure. 1 Aeq. Eisenoxyd braucht, da es 3 Aeq. Sauerstoff enthält, 3 Aeq. Säure zur Bildung normaler Eisenoxydsalze. Diese sind im entwässerten Zustande meistens weiss, die wasserhaltigen und die basischen sind meistens braun und schmecken, wenn sie löslich sind, sehr tintenhaft und viel schrumpfender als die Oxydulsalze. Sie verlieren beim Glühen die Säure, wenn diese flüchtig ist. Die wässerige Lösung, wenn sie in Wasser löslich sind, reagirt stark sauer, wird durch Schwefelwasserstoff milchigweiss getrübt durch sich abscheidenden Schwefel, welcher von der Zersetzung des Reagens herrührt, dessen Wasserstoff das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, das in der Auflösung zurückbleibt. Aetzende und kohlensaure, bernsteinsaure und benzoësaure Alkalien fällen das Eisenoxyd vollständig aus, letztere Salze aber nur aus vollkommen neutraler Lösung; kohlensaure alkalische Erden, kohlensaures Manganoxydul, Zink und Kupferoxyd, mit eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kalt digerirt, bewirken ebenfalls eine vollständige Fällung desselben, während alles etwa gleichzeitig vorhandene Eisenoxydul in der Flüssigkeit zurückbleibt. Gelbes Blutlaugensalz färbt und fällt die Eisenoxydlösung auch bei sehr grosser Verdünnung tiefblau, nicht aber rothes Blutlaugensalz. Gallustinctur und Gerbsäurelösung färben und fällen dieselbe auch bei sehr grosser Verdünnung blauschwarz.

Verhalten der Eisenverbindungen vor dem Löthrohre.

Charakteristisch ist ausserdem noch für die Erkennung der Sauerstoffeisenverbindungen im Allgemeinen deren Verhalten gegen Glasflüsse vor dem Löthrohre. Wenn sie in geringer Menge in Borax auf Platindrath aufgelöst werden, so ertheilen sie demselben in der äusseren Flamme warm eine gelbe Farbe, kalt wird das Glas farblos. Bei einem grösseren Zusatze wird das warme Glas roth und unter der Abkühlung gelb, und bei einem noch grösseren Zusatze warm dunkelroth und nach dem Erkalten

dunkelgelb. In der inneren Flamme wird das Glas bouteillengrün, bei einem Zusatze von Zinn vitriolgrün. Mit Phosphorsalz wird das Glas von einem mässigen Zusatze in der äussern Flamme gelblichroth, unter der Abkühlung zuerst gelb, dann grünlich und zuletzt farblos. Von einem sehr grossen Zusatze wird das Glas in der äusseren Flamme warm dunkelroth, unter der Abkühlung braunroth, dann schmutzig grün, und, ganz erkaltet, bräunlichroth. In der inneren Flamme wird von einem geringen Zusatze die Phosphorsalzperle fast gar nicht verändert; von einem grösseren erscheint sie in der Wärme roth und nach dem völligen Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas beim Erkalten grün und zuletzt farblos. Verhalten der Eisenverbindungen vor dem Löthrohre.

§ 353. Die quantitative Bestimmung des Eisens geschieht in der Form von Eisenoxyd ($Fe^2O^3 = 80$), dessen Gewicht durch 1,428 getheilt als Quotienten die entsprechende Menge reines Eisen giebt. Ausserdem bedient man sich auch sehr häufig zur quantitativen Bestimmung des Eisens, besonders in Eisenerzen, einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (vgl. S. 512). In allen Fällen muss aber hier das Eisen zuvor in den Zustand von Eisenoxydul oder Eisenchlorür übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wird die Eisenverbindung zunächst in Chlorwasserstoffsäure gelöst, indem man eine gewogene Menge (0,3—0,5 Grmm.) davon in feingepulvertem Zustande in einem Setzkölbchen mit concentrirter reiner Salzsäure übergiesst und über der Weingeistflamme bis zur vollständigen Aufschliessung erhitzt, was man daran ersieht, dass entweder alles Pulver verschwunden ist, oder die ausgeschiedene Gangart weiss erscheint. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt in ein zweites Kölbchen, süsst das Filter vollständig aus, setzt noch etwas Salzsäure zu, darauf etwas gekörntes eisenfreies Zink und erwärmt. Indem das Zink sich auflöst, wird die Flüssigkeit durch Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür allmälig farblos. Sobald die Reduction vollendet ist, was man am besten mittelst Rhodankaliumpapiers (vgl. S. 435) ermittelt, giesst man die Flüssigkeit von dem ungelösten Zink in ein grösseres Kölbchen ab, spült einige Male mit Wasser nach und prüft endlich mittelst der titrirten Lösung des übermangansauren Kali's (vgl. S. 512). Quantitative Bestimmung des Eisens.

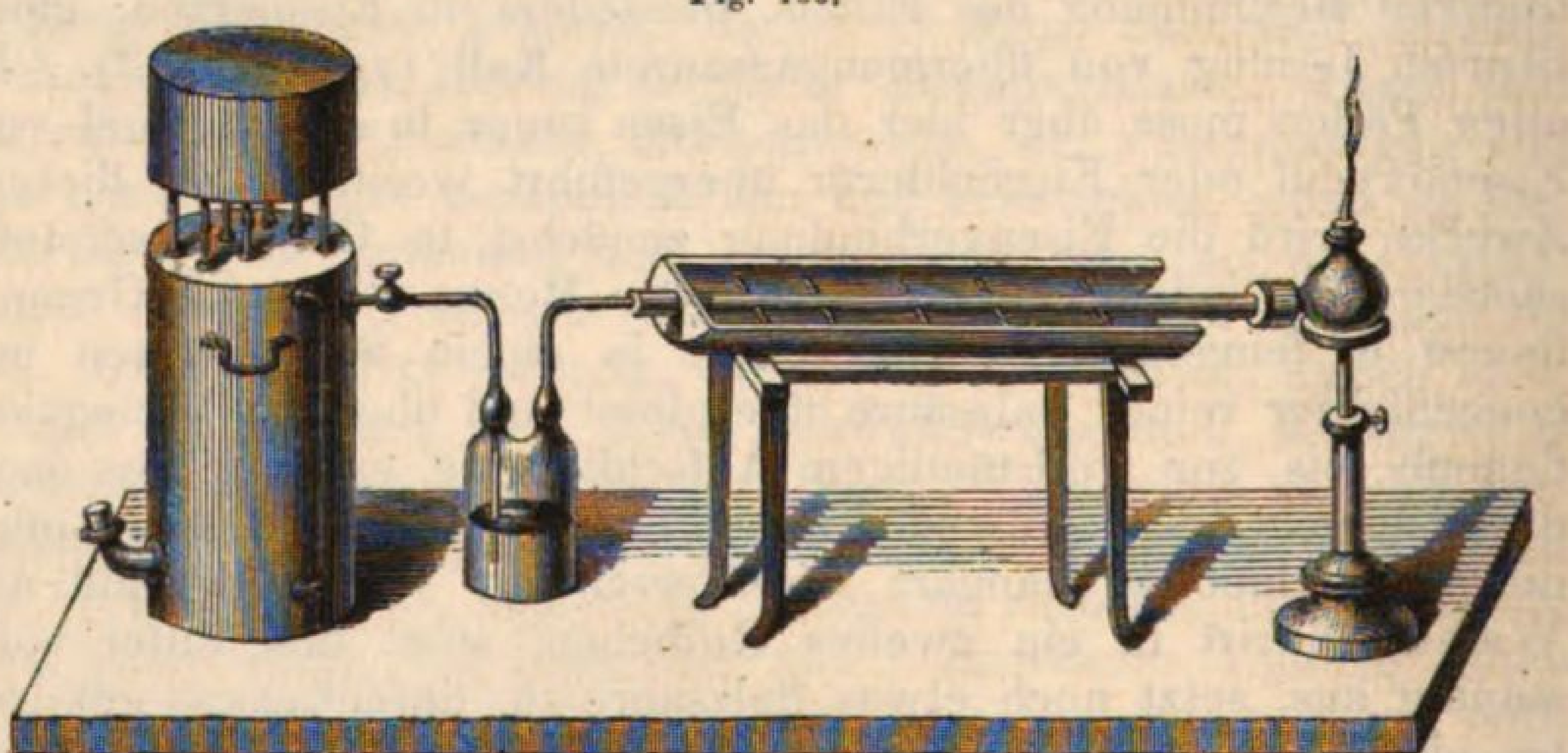
§ 354. Das metallische Eisen wird in höchst fein zertheiltem Zustande (*Ferrum pulveratum, Limatura Martis praeparata, Alcohol Martis*) unmittelbar als Arzneimittel angewandt und zu diesem Zwecke durch Stossen von blanker Eisenfeile in einem eisernen Mörser und Beuteln oder auf anderweitigem mechanischen Wege in das feinste Pulver verwandelt. Da das Eisen als solches nicht resorbirt werden kann, sondern nur nach vorgängiger Oxydation, welche stets von einer Entwickelung von Wasserstoffgas begleitet ist, dieses aber bei Anwendung des vorerwähnten Eisens, *Ferrum pulveratum*

welches immer grössere oder geringere Spuren von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und wohl auch Arsen enthält, in Folge dieser genannten fremden Gemengtheile durch geringe Mengen von Kohlenwasserstoff-, Phosphor- und Schwefelwasserstoffgas und wohl auch Arsenwasserstoffgas verunreinigt ist, daher auch widerlich riecht, so ist die innere Anwendung solchen Eisenpulvers immer von einem sehr unangenehmen Aufstossen begleitet. Um dem zu entgehen, ist in neuerer Zeit das durch Reduction von erhitztem reinen Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgases gewonnene höchst fein zertheilte Eisen anstatt des durch mechanische Mittel bereiteten Eisenpulvers zur arzneilichen Anwendung in Vorschlag gebracht worden (*Ferrum divisum Hydrogenio paratum*).*) Man kann sich zur Ausführung dieser Operation der in Fig. 100 dargestellten Vorrichtung bedienen.

Eisenpulver durch Reduction gewonnen.

Das aus dem Gasreservoir ausströmende Wasserstoffgas tritt zuerst in eine doppelt tubulirte Flasche ein, welche concentrirte

Fig. 100.



Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas.

Schwefelsäure enthält, und aus dieser in das mit reinem wasserleeren Eisenoxyd beschickte Rohr, welches am andern Ende mit einer kleinen tubulirten Vorlage verbunden ist, worin das erzeugte Wasser sich ansammelt, während das unverbrauchte Gas durch die in eine feine Oeffnung ausgehende Röhre entweicht und entzündet werden kann. Beim Beginnen der Operation lässt man zuerst den ganzen Apparat mit Wasserstoffgas sich füllen, erhitzt dann das der grösseren Sicherheit halber mit einem Drahtgewebe umgebene Rohr allmälig bis zum schwachen Glühen, welches man zuletzt bis zum starken Rothglühen steigert, damit das reducirte Eisen nicht pyrophorisch zurückbleibe. Sobald die Reduction vollendet, wird der Hahn des Gasreservoirs zugedreht, die Spitze

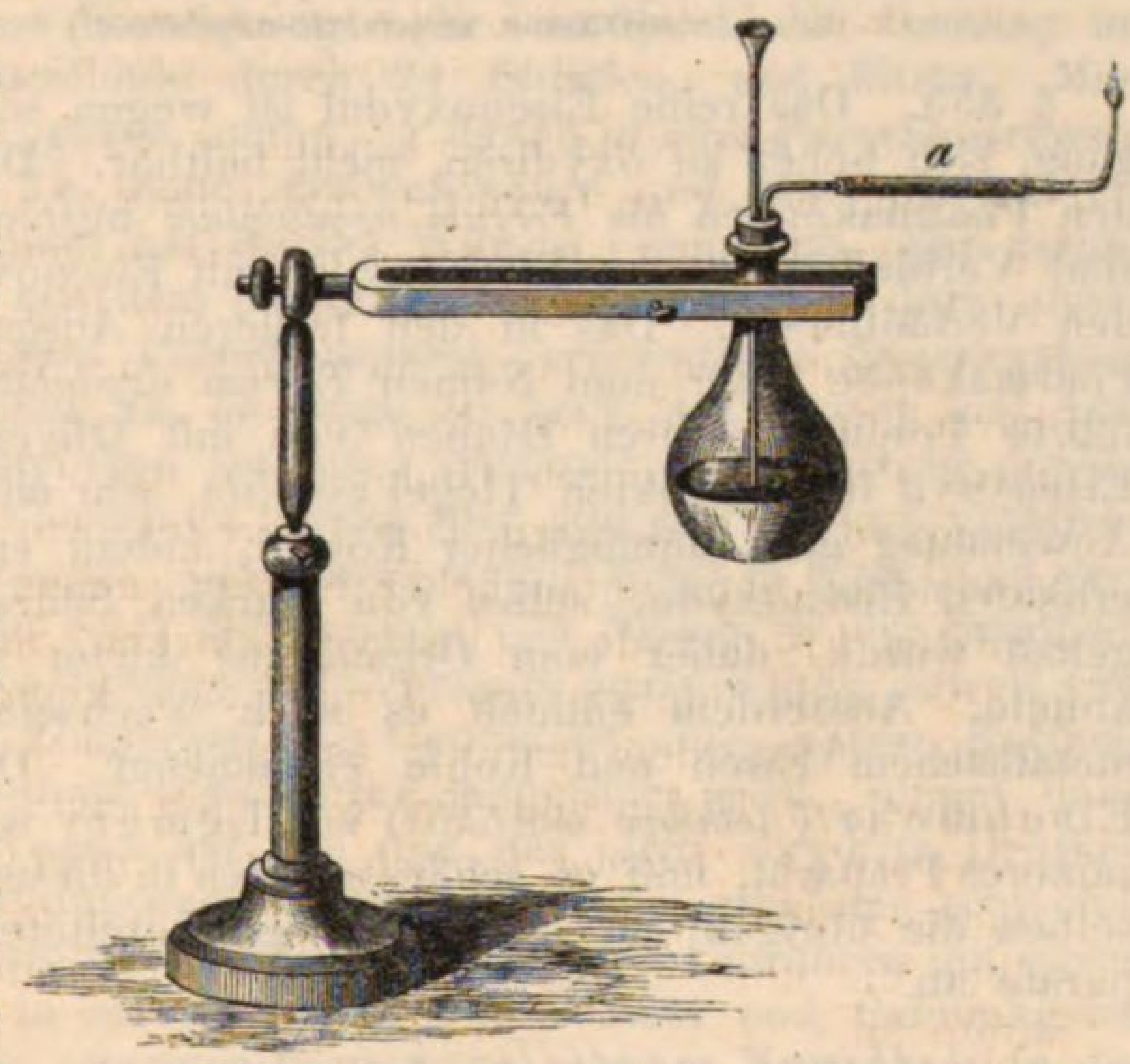
*) Da das Eisen, wie oben erwähnt, nur nach vorgängiger Oxydation vom Organismus resorbirt werden kann, so dürfte es wohl am rationellsten sein, überhaupt von der Anwendung metallischen Eisens als Arzneimittel abzusehen und, wo es indicirt ist, demselben ein zweckmässig bereitetes Eisenmohr zu substituiren. Die oben berührten Uebelstände würden dadurch mit weniger Kosten und viel vollständiger beseitigt sein als durch die Anwendung von reducirtem Eisen.

der Ausgangsröhre durch etwas Wachs verschlossen, die glühenden Kohlen herausgenommen und das Ganze erkalten gelassen. — Hat man Leuchtgas zur Verfügung, so kann dieses anstatt des Wasserstoffgases benutzt werden.

Erkennung und Prüfung des Eisenpulvers.

Das auf mechanischem Wege gewonnene Eisenpulver stellt ein eisengraues oder graphitfarbenes, mehr oder weniger glänzendes, zart anzufühlendes schweres Pulver dar, ist in überschüssiger verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von unangenehm riechendem Wasserstoffgas und Zurücklassung eines schwärzlichen Rückstandes (Kohle und Kieselsäure) löslich. Wird die Auflösung in einem kleinen Apparate von beistehender Form (Fig. 101) vorgenommen (der vordere weitere Theil des Rohres *a* ist lose mit Baumwolle angefüllt), das durch die feine Oeffnung ausströmende Gas, nachdem die Einwirkung eine kurze Weile angedauert hat, entzündet und hierauf mittelst einer Porcellanscheibe oder des Deckels eines kleinen Porcellantiegels die Flamme herabgedrückt, so darf kein schwarzer, durch Chlornatronlösung leicht entfernbarer Flecken (Arsen) auf dem Porcellan entstehen. Behufs weiterer Prüfung wird die Lösung in ein Porcellanpfännchen ausgegossen, verdünnte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt, das Ganze bis zum Kochen erhitzt, darauf filtrirt und das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser vermischt — es darf weder ein weisser (Zink), noch ein schwarzer (Blei) Niederschlag sich einstellen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Eisenoxyduloxyd wird mit heissem Wasser ausgesüsst, darauf in das Kölbchen zurückgegeben, mit Salmiakgeist geschüttelt und abermals filtrirt — das Filtrat darf nicht bläulich erscheinen (Kupfer).

Fig. 101.



Das aus reinem Eisenoxyd durch Wasserstoffgas oder Leuchtgas reducirte, feinzertheilte Eisen erscheint als glanzloses grauschwarzes Pulver, und ist, wenn die Reduction bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt worden, so pyrophorisch, dass

es sich beim Zutritt der Luft leicht entzündet; bei höherer Temperatur reducirt, ist es mehr oder weniger zusammengesintert, schwarzgrau von Farbe und nicht leicht pyrophorisch, unterliegt aber in Berührung mit der Luft allmälig ebenfalls der Oxydation und wird rostfarbig. In Salzsäure ist es ohne Rückstand löslich, das dabei auftretende Wasserstoffgas ist geruchlos.

Ausserdem werden noch folgende Eisenpräparate in der Arzneikunde benutzt.

1. Schwarzes Eisenoxydul.

(Eisenmohr, Eisenoxyduloxyd, *Aethiops martialis, Ferrum oxydulatum nigrum s. oxydulato-oxydatum.*)

Eisenmohr

§ 355. Das reine Eisenoxydul ist wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, nicht haltbar. Die gewöhnlich in den Pharmakopöen als *Ferrum oxydulatum* bezeichneten Präparate sind Verbindungen von Eisenoxydul mit Eisenoxyd in wechselnden Verhältnissen. Das in den früheren Ausgaben der preuss. Pharmakopöe unter dem Namen *Ferrum oxydulatum nigrum* aufgeführte Präparat, durch Glühen von mit Olivenöl befeuchtetem Eisenoxyd im bedeckten Tiegel bereitet, war ein zur arzneilichen Anwendung ganz untauglicher Körper, indem es, wie alle hocherhitzten Eisenoxyde, selbst von starken Säuren nur schwierig gelöst wurde, daher vom Organismus kaum resorbirt werden konnte. Ausserdem enthielt es auch wechselnde Mengen von metallischem Eisen und Kohle eingemengt. Der ursprüngliche Eisenmohr (*Aethiops martialis*) von Lemery war ein weit wirksameres Präparat, und es schliessen sich in dieser Beziehung demselben die übrigen auf nassem Wege bereiteten ähnlichen Präparate an.

von Lemery.

a) *Aethiops martialis* von Lemery. Reine Eisenfeile wird in einer flachen irdenen oder auch gusseisernen Schaale mit reinem Wasser übergossen und das Ganze mit einem eisernen Spatel gut umgerührt, worauf man das überflüssige Wasser abgiesst. Die feuchte Eisenfeile erwärmt sich stark, und es beginnt ein rascher Oxydationsprocess, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird. Man hat nur Sorge zu tragen, die Eisenfeile fortdauernd feucht zu erhalten und gut umzurühren, um das Eintrocknen zu festen Stückchen zu verhüten. Nach mehreren Tagen hat sich schon eine ziemliche Menge schwarzes Eisenoxyduloxyd gebildet; es wird mit frisch ausgekochtem Wasser von der Eisenfeile in ein passendes Gefäss abgeschlemmt, mit einer hohen Wasserschicht bedeckt bei Seite gestellt und mit der rückständigen Eisenfeile dieselbe Operation so oft wiederholt, als sich noch eine dankenswerthe Menge Mohr bildet, welche man jedesmal der ersteren Portion zufügt. Endlich wird Alles in einem Seihetuch gesammelt, durch Auspressen vom Wasser möglichst befreit, dar-

auf mit reinem Weingeist zerrührt, abermals gepresst und endlich auf unglasirten Thonplatten ausgebreitet in trockener Luft ohne künstliche Wärme getrocknet. Die rückständige Eisenfeile, welche wegen der grösseren Cohärenz der zurückgebliebenen Theile nur noch schwierig zu Eisenmohr sich oxydirt, kann zu anderweitigen Zwecken, so zum Auflösen in Säuren, nach wie vor verwandt werden.

b) *Aethiops martialis hydraticus* von Wöhler. Man übergiesst in einem irdenen oder gläsernen Gefässe 6 Th. metallisches Eisen (Eisendrehspähne) mit einer Mischung aus 6 Th. concentrirter Schwefelsäure und 30 Th. Wasser, erwärmt, sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gemeng im Wasser- oder Sandbade durch 24 Stunden, und filtrirt. Man wiegt das Filtrat, giesst knapp $^2/_3$ davon in eine Porcellanschaale ab, fügt dazu 2 Th. conc. Schwefelsäure und lässt bis zur erscheinenden Salzhaut bei starker Wärme verdunsten. Man nimmt nun die Schaale aus dem Sandbade heraus und setzt dazu, unter Umrühren mit einem Porcellanspatel, concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen zu, so lange als noch Aufbrausen und Auftreten von orangerothen Dämpfen stattfindet, oder bis die dunkle grünlich-braune Flüssigkeit wieder klar und nur schwach röthlichgelb gefärbt erscheint, alles Eisenoxydul somit in Eisenoxyd verwandelt ist. Man setzt die Schaale von Neuem in das Sandbad, lässt, um die rückständige Salpetersäure auszutreiben, soweit verdunsten, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines zähen Extracts besitzt, wobei zuletzt fortdauernd umgerührt wird, nimmt dann die Masse mit Wasser auf und fügt das nicht oxydirte Drittheil von der Eisenoxydullösung hinzu. Die also erhaltene schwefelsaure Eisenoxyduloxydflüssigkeit wird unter Umrühren mit einem hölzernen Stock in eine Mischung aus Wasser und Salmiakgeist, welcher jedenfalls etwas mehr beträgt, als zur Neutralisation der angewandten 8 Th. conc. Schwefelsäure erforderlich, also von einem 10proc. Salmiakgeist knapp 30 Th., eingetragen, der entstandene Niederschlag ablagern gelassen, die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in einem Seihetuche gesammelt, ausgepresst, von Neuem in frisch ausgekochtem Wasser zerrührt u. s. w., bis alles schwefelsaure Ammoniak entfernt ist. Zuletzt wird der wohl ausgesüsste und ausgepresste Niederschlag auf unglasirten Thonplatten in gelinder Wärme getrocknet und darauf fein zerrieben. — Er stellt ein schwarzes oder bräunlich-schwarzes Pulver dar, dessen Zusammensetzung nahehin den Verhältnissen $FeO, Fe^2O^3 + HO$ entspricht; es ist dem Magnete folgsam, in Säuren ohne Gasentwickelung leicht und vollständig löslich. — Von ähnlicher Beschaffenheit ist das Präparat, welches man erhält, wenn man feines Stabeisenpulver mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und Wasser digerirt. Es tritt eine ziemlich lebhafte Wasserstoffgasentwickelung ein, und in kurzer Zeit ist das Ge-

Eisenmohr nach Wöhler.

meng in ein rein schwarzes Pulver verwandelt, welches sich, wie bei dem Lemery'schen Verfahren, von dem überschüssigen metallischen Eisen leicht abschlämmen und, wie unter *a* angegeben, trocknen lässt.

Eisenoxyduloxyd.

c) Ein wasserfreier, eisenoxydulreicher, in Säuren leicht und vollständig löslicher Eisenmohr wird auch folgendermaassen erhalten: Wasserleeres, zum feinen Pulver zerriebenes schwefelsaures Eisenoxydul wird mit dem dreifachen Gewichte eines Gemisches aus 2 Th. trockenen Kochsalzes und 1 Th. wasserleeren kohlensauren Natrons gemengt und das Gemeng in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird in einen eisernen Mörser ausgegossen, nach dem Erkalten grob zerstossen und mit heissem destillirtem Wasser ausgezogen. Es bleibt ein zartes, sammetschwarzes Pulver zurück, welches man in einem Filtrum sammelt, vollständig aussüsst und in gelinder Wärme trocknen kann, ohne dass es sich höher oxydirt. Nach dem Trockenen bei 100° C. in einem Strome von Kohlensäuregas entsprach die Zusammensetzung sehr nahe den Verhältnissen $3FeO + Fe^2O^3$.

Erkennung und Prüfung des Eisenmohrs.

Man erkennt den Eisenmohr als solchen an der schwarzen Farbe, der ohne alle Gasentwickelung erfolgenden vollständigen Auflösung (nur das Lemery'sche Präparat hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand) in Salzsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche durch gelbes und rothes Blutlaugensalz gebläuet wird, im Uebrigen aber bei näherer Prüfung wie die Lösung des Eisenpulvers (vergl. § 519) sich verhalten muss.

2. Eisenoxydhydrat.

(*Ferrum oxydato-hydricum, Hydras ferricus.*)

Eisenoxydhydrat.

§ 356. Eisenoxyd kommt in grosser Menge natürlich vor, sowohl krystallisirt (Eisenglanz), als auch in strahlig- oder faserig-krystallinischen dichten Massen (Rotheisenstein, Blutstein, Glaskopf, *Lapis Haematites*). Das Eisenoxydhydrat macht einen Bestandtheil des Brauneisensteins, Gelbeisensteins und mancher Ocherarten aus. Das natürliche wie das künstlich dargestellte Eisenoxyd sind wegen ihrer Dichtigkeit und daraus hervorgehenden schwierigen Löslichkeit in Säuren, das natürliche Eisenoxydhydrat wegen seiner seltenen Reinheit zur unmittelbaren arzneilichen Anwendung ungeeignet. Vom künstlich dargestellten Eisenoxydhydrat unterscheidet man in der Pharmacie zwei Arten, nämlich reines Eisenoxydhydrat und Eisenoxydhydrat mit mehr oder weniger bedeutendem Rückhalt an kohlensaurem Eisenoxydul. Das erstere ist nur in breiiger Form (*Ferrum oxydatum hydricum in Aqua*), das letztere als trockenes Pulver officinell und führt gewöhnlich den Namen *Ferrum oxydatum fuscum*, oder wohl

auch *Ferrum carbonicum*, ehemals wurde es *Crocus Martis aperitivus* genannt.

Breiiges Eisenoxydhydrat.

a) *Ferrum oxydato-hydricum in Aqua.* Man verdünnt in einem irdenen oder gläsernen Gefässe 6 Th. conc. Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser, fügt dazu entweder auf einmal 5—6 Th. Eisendrehspähne oder allmälig ebensoviel Eisenfeile und stellt, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gefäss durch 24 Stunden an einen warmen Ort. Nach Verlauf dieser Zeit werden noch 10 Th. Wasser zugefügt, dann filtrirt und das rückständige Eisen nochmals mit etwas Wasser ausgesüsst. Das gesammte Filtrat wird in eine Porcellanschaale gegossen, 3 Th. conc. Schwefelsäure zugesetzt und im Sandbade bei starker Wärme verdunstet, bis beim Zusatz von etwas conc. Salpetersäure ein starkes Aufbrausen und Entwickelung rother salpeteriger Dämpfe stattfindet. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, wird unter Umrühren mit einem Porcellanspatel mit dem Zusatze von Salpetersäure fortgefahren, so lange als noch die eben erwähnte Gasentwickelung anhält oder bis die dunkle Flüssigkeit klar geworden und eine hell röthlich-gelbe Farbe angenommen hat, d. h. bis alles Eisenoxydul durch die Salpetersäure zu Oxyd oxydirt worden. Ein grosses Uebermaass an Salpetersäure sucht man aber soviel wie möglich zu vermeiden*). Andererseits verdünnt man in einem geräumigen irdenen Topf 30—32 Th. officinellen Salmiakgeist von 10 % Ammoniakgehalt mit der 10fachen Menge Wasser und giesst nun in einem dünnen Strahle und unter fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Stocke die Eisenoxydlösung hinein. Man sehe besonders darauf, dass zum Ende das Ammoniak in einigem Ueberschuss vorhanden sei, und zwar auf die Weise, dass man etwas abfiltrirt und das Filtrat mit rothem Lackmuspapier prüft — es muss gebläuet werden, gegenfalls setzt man noch etwas Salmiakgeist zu. Man stellt das Ganze durch 12 Stunden bei Seite, lässt dann die überstehende klare Flüssigkeit mittelst einer zweischenkeligen Heberröhre abfliessen und giesst den Rest auf ein leinenes Seihetuch. Durch zuweiliges Rütteln des Seiheapparats sucht man das Abfliessen der Flüssigkeit zu befördern. Wenn nichts mehr abfliesst, wird der Inhalt des Tuches in den Topf zurückgebracht, von Neuem mit Wasser angerührt**), abermals absetzen gelassen u. s. w., wie im Vorhergehenden. Dieselben Operationen werden 4 bis

*) Wenn schwefelsaure Eisenoxydlösung (S. 528) vorräthig ist, so kann unmittelbar diese benutzt werden, und man hat dabei nur zu berücksichtigen, dass die nach den obigen Verhältnissen gewonnene Flüssigkeit sehr nahe 37 Th. schwefelsaurer Eisenoxydlösung von 1,34 spec. Gewicht entspricht.

**) Wenn grosse Mengen von destillirtem Wasser nicht zu Gebote stehen, so kann man sich hier und in anderen ähnlichen Fällen auf die Weise helfen, dass man in einen Schwefelsäureballon einige Unzen Salmiakgeist giesst, den Ballon darauf mit Brunnenwasser füllt und nun durch 24 Stunden ruhig stehen lässt. Die durch freie Kohlensäure in Auflösung erhalten gewesenen erdigen Substanzen fallen nieder, das darüberstehende Wasser kann nun zu den ersteren Aussüssungen verwandt werden, und nur zu den letzteren allein wird destillirtes Wasser benutzt.

5mal oder so oft wiederholt, bis die abfliessende Aussüsseflüssigkeit geschmacklos abfliesst. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so bringt man den schlammigen Niederschlag in ein weitmündiges Glas und fügt soviel destillirtes Wasser zu, dass das Gewicht des Ganzen 80 Th. betrage; 1 Unze davon enthält somit nahe $^1/_2$ Drachme Eisenoxyd.

Es ist hier der schwefelsauren Eisenoxydlösung vor dem Eisenchlorid der Vorzug gegeben worden, welches zur Bereitung des vorstehenden und anderer Präparate von der preussischen und anderen Pharmakopöen vorgeschrieben wird, weil die Darstellung der ersteren wegen der Nichtflüchtigkeit der Schwefelsäure mit weniger Unannehmlichkeiten verbunden ist und es auch leichter ist, dieselbe immer gleichförmig, d. h. von immer gleichem Säuregehalt, zu erhalten. Auf die gute Beschaffenheit des hydratischen Eisenoxyds hat es natürlich keinen Einfluss, im Gegentheil ist mir noch kein Fall vorgekommen, dass es, auf diese Weise bereitet, auch nach jahrelanger Aufbewahrung seine gelatinose Beschaffenheit eingebüsst hätte und krystallinisch geworden wäre. Es wird bekanntlich als ein Mittel angewandt, um genossene und als solche noch im Magen vorhandene arsenige Säure unschädlich zu machen, indem es letztere in unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd überführt.

Trockenes Eisenoxydhydrat.

§ 357. *b) Ferrum oxydatum fuscum.* Sechs Theile concent. Schwefelsäure werden in einem irdenen oder gläsernen Gefässe mit 30 Th. Wasser verdünnt, dazu entweder auf einmal 5—6 Th. Eisendrehspähne oder allmälig eben so viel Eisenfeilspähne zugefügt und das Gefäss, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, in das Sand- oder Wasserbad gesetzt und, wenn alle Einwirkung aufgehört, die Flüssigkeit noch heiss filtrirt. Das rückständige Eisen wird nachträglich noch mit 10 Th. Wasser ausgesüsst. Andererseits werden in einem eisernen Kessel 60 Th. kalkfreies Wasser (vergl. S. 523, Anm.) zum Sieden gebracht, 18 Th. gereinigtes kohlensaures Natron darin aufgelöst und nun in die siedende Lösung unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel die Eisenlösung allmälig und behutsam eingetragen, so dass das Sieden kaum unterbrochen wird. Unter Aufschäumen entweicht Kohlensäure, es entsteht Anfangs ein grauweisser Niederschlag (kohlensaures Eisenoxydul mit Eisenoxydulhydrat), welcher allmälig bläulich, graugrün und endlich rostfarben wird, indem das hydratische kohlensaure Eisenoxydul durch Verlust von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig zum grossen Theil in Eisenoxydhydrat übergeht. Der Niederschlag wird auf einem Seihetuche gesammelt, nachdem die Flüssigkeit abgeflossen, in den Kessel zurückgegeben, mit heissem Wasser übergossen, von Neuem auf das Seihetuch gegeben und so fortgefahren, bis die Flüssigkeit geschmacklos abfliesst. Zuletzt wird der Niederschlag, indem man die Ecken des Seihetuchs zusammenbindet und es mit einem zweiten Tuche umhüllt, einer allmälig gesteigerten starken Pressung unterworfen. Der ausgepresste Niederschlag wird dann mit den Händen zerbröckelt und in dem Trockenschrank vollends trocken werden gelassen.

Das also gewonnene Präparat bildet ein geruch- und geschmackloses röthlich- oder bräunlichgelbes Pulver, ist in Wasser unlöslich, leicht und vollständig in Säuren löslich unter mehr oder minder starkem Aufbrausen, besteht im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat, enthält nebenbei auch noch etwas kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Natron, welches sich nicht ganz vollständig auswaschen lässt, ausser nachdem das Präparat schwach geglüht worden ist, wodurch es in wasserleeres Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum rubrum, Crocus Martis adstringens*) umgewandelt wird, welches in Folge der dadurch erlangten grösseren Dichtigkeit nur noch schwierig von Säuren gelöst wird, sich daher zur arzneilichen Anwendung nicht eignet. Eisenoxydhydrat.

Man erkennt das vorstehende Eisenoxydhydrat an der Farbe und der unter schwachem Aufbrausen erfolgenden Auflösung in Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche nach geschehener starker Verdünnung sowohl durch gelbes als auch durch rothes Blutlaugensalz blau gefällt wird. Dessen Erkennung und Prüfung.

Die gute Beschaffenheit ergiebt sich daraus, dass reines Wasser, damit gekocht und wieder abfiltrirt beim Verdunsten, keinen erheblichen Rückstand hinterlässt — gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgesüsst;

dass es nach gelindem Erhitzen an der Luft an eine damit digerirte Mischung aus gleich viel kohlensaurer und Aetzammoniakflüssigkeit und Wasser Nichts abgiebt, was man daran erkennt, dass die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit nicht bläulich erscheint und auch beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser in keinerlei Weise getrübt wird — eine dunkle Trübung würde auf Kupfer, eine weisse auf Zink deuten;

dass es in gelinde erwärmter reiner Salzsäure ohne allen Rückstand löslich sei und die überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung mit Zink in Berührung keine auf Arsengehalt deutende Erscheinung darbiete (vgl. S. 519).

3. Schwefelsaures Eisenoxydul.

$FeOSO^3 = 76$ und $FeOSO^3HO + 6HO = 139$.

(Eisenvitriol, Grüner Vitriol, *Ferrum sulfuricum, Sulfas ferrosus, Vitriolum Martis.*)

§ 358. Das schwefelsaure Eisenoxydul kommt unter dem Namen grüner Vitriol, Eisenvitriol, Kupferwasser in dem Handel vor, und wird zu technischen Zwecken vielfach benutzt. Dieses Product ist aber nicht immer rein, sondern mehrentheils durch schwefelsaures Eisenoxyd, nicht selten auch durch schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd verunreinigt. Zu arzneilichen Zwecken wird es daher in den pharmaceutischen Laboratorien selbst bereitet, und zwar folgendermaassen. Eisenvitriol.

Darstellung von reinem schwefelsaurem Eisenoxyd.

Man verdünnt in einem irdenen oder gläsernen Gefässe 6 Th. conc. Schwefelsäure*) mit 30 Th. Wasser, fügt dazu entweder auf einmal 6 Th. Eisendrehspähne oder nach und nach eben so viel Eisenfeile und stellt, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gefäss in das Sand- oder Wasserbad und lässt die Stoffe mindestens durch 12 bis 24 Stunden auf einander einwirken. Anfangs muss wegen des sich reichlich entwickelnden Wasserstoffgases das Gefäss in freier Luft (Sommerszeit), oder unter einem gut ziehenden Schornstein hingestellt und auch die Annäherung eines Lichtes vermieden werden. Sobald in der Wärme keine Einwirkung mehr stattfindet, wird, wenn nöthig, etwas heisses Wasser zugefügt und die Lösung noch heiss durch Fliesspapier filtrirt, nachdem man vorher das Filter mit so viel mit der fünffachen Menge Wasser verdünnter Schwefelsäure, als $^1/_{50}$ der in Arbeit genommenen Schwefelsäuremenge entspricht, benetzt hat. Man giesst das heisse Filtrat in eine Porcellanschaale und setzt diese durch 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite. Man giesst nach Verlauf dieser Zeit die Mutterlauge von den abgesetzten Krystallen ab, lässt die erstere von Neuem verdunsten und krystallisiren, und fährt so fort so lange, als noch schöne Krystalle entstehen. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abtropfen gelassen, darauf der Trichter unten mit einem Korke verschlossen und rectificirter Weingeist in den Trichter, so dass derselbe die Krystalle überdeckt, gegossen, und der Trichter mit einer Glastafel bedeckt. Nach Verlauf mehrerer Stunden entfernt man den Kork, lässt den Weingeist vollständig abfliessen, breitet dann die Krystalle über vielfaches weisses Fliesspapier aus und lässt sie an der Luft trocken werden. Die also behandelten Krystalle erhalten sich sehr lange unverändert. Der Weingeist wird durch Rectification ohne erheblichen Verlust wieder gewonnen. — Man gelangt übrigens noch schneller zum Ziele und gewinnt gleichzeitig das Eisensalz in einer für die Abwägung und Dispensation sehr bequemen Form, wenn man nach dem Vorschlage von Otto die filtrirte Lösung unmittelbar in einem passenden Gefässe mit dem anderthalbfachen Volum höchst rectificirten Weingeistes vermischt und das Ganze einige Stunden stehen lässt. Das schwefelsaure Eisenoxydul fällt im Zustande eines bläulichen krystallinischen Pulvers nieder, welches ganz dieselbe Zusammensetzung hat wie die Krystalle. Es wird in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen ist, gesammelt, sehr gut abtropfen gelassen, darauf noch einmal mit etwas rectificirtem Weingeist übergossen, abermals gut abtropfen gelassen und endlich über vielfaches Fliesspapier ausge-

Gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul.

*) Die bei der Bereitung von Essigäther mit Anwendung von conc. Essig, Weingeist und Schwefelsäure (vgl. S. 247) in der Retorte zurückbleibende saure Flüssigkeit kann ohne alles Bedenken zu obigem Zwecke verwandt werden, nachdem man dieselbe mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt hat.

breitet an der Luft getrocknet. Dieses krystallinische Pulver erhält sich, in einem passenden Gefässe aufbewahrt, eine unbegrenzte Zeit unverändert. In warmer Luft zerfällt es unter Verlust des Krystallwassers zu einem weissen Pulver, welches erst bei einer Temperatur über 200° auch das salinische Wasser abgiebt.

Eigenschaften des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls.

Das gewöhnliche schwefelsaure Eisenoxydul bildet bläulichgrüne, durchsichtige rhombische Säulen (2- und 1gliedrig), welche ein sehr mannigfaltiges, durch die vorherrschende Ausbildung gewisser Flächen bedingtes Ansehen haben können. Es enthält in 100 Th. 25,46 Eisenoxydul, 28,98 Schwefelsäure und 45,56 Wasser, wovon $^6/_7$ Krystallwasser, $^1/_7$ salinisches Wasser ist und durch 1 Aeq. eines anderen schwefelsauren Salzes, z. B. schwefelsaures Kali, Ammoniumoxyd u. a., ersetzt werden kann, wodurch Doppelsalze von grösserer Beständigkeit gebildet werden. Es ist geruchlos, schmeckt säuerlich-süss, herb und zusammenziehend, löst sich in $1\,^1/_2$ Th. kaltem, in $^1/_3$ Th. siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung röthet schwach Lackmuspapier, trübt sich an der Luft durch Bildung eines basischen Oxydsalzes.

Lässt man eine concentrirte Auflösung von Eisenvitriol bei ungefähr 80° krystallisiren, so erhält man Krystalle (2gliedrig), welche nur 4 Aeq. Wasser enthalten. Aus einer Auflösung in Schwefelsäure krystallisirt er mit 2 Aeq. Wasser; die Krystalle haben die Form des Gypses und dessen Schwerlöslichkeit.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das officinelle schwefelsaure Eisenoxydul leicht am äussern Ansehen und dem Verhalten auch der verdünntesten wässerigen Lösung gegen Auflösungen von rothem Blutlaugensalz und Chlorbaryum. — Das erstere Reagens bringt einen tiefblauen, das letztere einen weissen Niederschlag hervor, welcher durch verdünnte Salzsäure nicht verschwindet. — Um die Reinheit zu ermitteln, löst man in einer kleinen Porcellanschaale etwa 50 Grane von dem Salze in der doppelten Menge Wasser auf, fügt dazu 20 Tropfen conc. Schwefelsäure und 30 Tropfen Salpetersäure und dämpft das Ganze zur Trockne ein. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt die Lösung in einem Kölbchen mit einem Uebermaass von kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat darf nicht bläulich erscheinen, auch beim Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium weder einen dunklen (Kupfer), noch einen weissen (Zink) Niederschlag geben. Auf Kupfer kann man den Eisenvitriol auch übrigens unmittelbar auf die Art prüfen, dass man etwas davon in Wasser löst, die Lösung etwas ansauert und dann mit einem gleichen Volum Schwefelwasserstoffwasser vermischt — es darf keine oder nur eine rein weisse Trübung (Schwefel) eintreten.

4. Schwefelsaures Eisenoxyd.

$Fe^2O^3 3SO^3 + Aq.$

(*Sulfas ferricus, Ferrum oxydatum sulfuricum.*)

Bereitung von schwefelsaurem Eisenoxyd.

§ 359. Man übergiesst in einer geräumigen Porcellanschaale 5 Th. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul mit gleich viel oder etwas drüber heissem Wasser, fügt 1 Th. conc. Schwefelsäure hinzu, setzt die Schaale in das Sandbad und giesst, sobald alles Salz gelöst und die Lösung hinreichend heiss geworden, unter Umrühren mit einem Porcellanspatel sehr allmälig Salpetersäure so lange hinein, als noch beim jedesmaligen Zusatze rothe Dämpfe entweichen. Bosonders gegen das Ende muss man mit dem Zusatze der Salpetersäure sehr vorsichtig sein, weil dann zuweilen ein sehr stürmisches Aufbrausen sich einstellt. Die Flüssigkeit, welche sich Anfangs durch Absorption von Stickstoffoxyd seitens des noch vorhandenen Eisenoxydulsalzes sehr dunkel färbt, wird zuletzt, sobald alles Oxydul zerstört ist, wieder hell und erscheint nur noch blass röthlichgelb gefärbt. Sie wird in derselben Schaale, um die etwa in Ueberchuss zugesetzte Salpeteräure auszutreiben, unter fortdauerndem Umrühren weiter verdunstet, bis Alles in eine zähe harzähnliche Masse verwandelt ist. Diese wird mit destillirtem Wasser übergossen, worin sie sich bei zuweiligem Umrühren zwar langsam aber vollständig löst. Hat man so viel Wasser angewandt, dass das Gewicht des Ganzen das Dritthalbfache vom verbrauchten Eisenoxydulsalz beträgt, so hat die Flüssigkeit ein spec. Gewicht = 1,34 und führt den Namen **schwefelsaure Eisenoxydlösung**, *Liquor Ferri oxydati sulfurici.* Sie enthält in 100 Th. 8 Th. Eisen oder etwas über 11 Theile Eisenoxyd oder sehr nahe 28 $\frac{1}{2}$ Th. wasserleeres schwefelsaures Eisenoxyd in Auflösung. Sie wird unmittelbar als Arzneimittel angewandt und ausserdem auch zur Darstellung anderer Eisenpräparate benutzt. Ohne Anwendung von bereits fertigem krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul kann die schwefelsaure Eisenoxydflüssigkeit auch folgender Weise dargestellt werden. Man verdünnt in einem irdenen oder gläsernen Gefässe 6 Th. conc. Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser, fügt dazu entweder auf einmal 5—6 Th. Eisendrehspähne oder allmälig eben so viel Eisenfeile, und stellt, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gefäss durch 24 Stunden an einen warmen Ort. Nach Verlauf dieser Zeit werden noch 10 Th. Wasser zugefügt, dann filtrirt und das rückständige Eisen nochmals mit 10 Th. Wasser ausgesüsst. Das gesammte Filtrat wird in eine Porcellanschaale gegossen, 3 Th. von derselben Schwefelsäure zugefügt und im Sandbade bei starker Wärme verdunstet, bis beim Zusatze von etwas conc. Salpetersäure ein starkes Aufbrausen und Entwickelung rother salpetrigsaurer Dämpfe eintritt. Man fährt dann mit dem Zufügen von Salpetersäure fort und verfährt im Uebrigen ganz wie im Vorhergehenden. Die gewonnene schwefel-

saure Eisenoxydflüssigkeit wird verdunstet und das rückständige Salz nachträglich in so viel Wasser gelöst, als erforderlich, um eine Flüssigkeit von 1,34 spec. Gew. zu erhalten.

5. Phosphorsäurehaltige Eisenpräparate.

§ 360. Die Phosphorsäure geht mit den Oxyden des Eisens verschiedene Verbindungen ein, von denen die nachstehenden zuweilen in arzneiliche Anwendung kommen.

Blaues phosphorsaures Eisen.

a) Blaues phosphorsaures Eisenoxyduloxyd (*Ferrum phosphoricum coeruleum*, *Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum*, *Ferrum oxydulatum phosphoricum Ph. Austr. Bor. et Hamb.*) wird erhalten durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mittelst einer Auflösung von officinellem phosphorsaurem Natron. Auf 2 Aeq., = 278, von dem in der achtfachen Menge Wasser gelösten Eisensalzes ist 1 Aeq. von dem Natronsalze, = 359,4, ebenfalls in der achtfachen Menge Wasser gelöst, vollkommen ausreichend, also auf 7 Gewichtsth. Eisenvitriol 9 Gewichtsth. krystallisirtes phosphorsaures Natron. Der Niederschlag ist beim Entstehen weiss (dreibasisch-phosphorsaures Eisenoxydul $= 3FeO, cPO^5$) und die aufschwimmende Flüssigkeit reagirt stark sauer, weil $\frac{1}{3}$ Aeq. Phosphorsäure frei geworden, nämlich

$$2(FeOSO^3 7HO) + (HO 2NaO, PO^5 24HO) = \frac{2}{3}(3FO, PeO^5) + 2NaOSO^3 + \frac{1}{3}PO^5 + Aq.$$

Die trübe Mischung wird sogleich auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen; der Niederschlag, welcher unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig eine blaue Farbe annimmt, wird nach Abfluss der Füssigkeit von Neuem in Wasser vertheilt, dann auf das Seihetuch zurückgegeben und noch einige Male in gleicher Weise verfahren. Endlich wird der wohlausgewaschene Niederschlag ausgepresst und in gelinder Wärme vollends ausgetrocknet. Es stellt nun, nachdem es zerrieben worden, ein blaues Pulver dar, dessen Zusammensetzung nach Rammelsberg den Verhältnissen $2(3FeO, PO^5) + (3Fe^2O^3 2PO^5) + 16HO$ entspricht, was für 100 Th. 22,55 Eisenoxydul, 25,06 Eisenoxyd, 29,83 Phosphorsäure und 22,56 Wasser giebt.

Weisses phosphorsaures Eisen.

b) Phosphorsaures Eisenoxyd (*Ferrum phosphoricum album*, *Ferrum oxydato-phosphoricum*, *Phosphas ferricus*) wird erhalten durch Fällung einer Eisenoxydlösung mittelst officinellen phosphorsauren Natrons. Auf 5 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,34 spec. Gewicht sind 4 Th. phosphorsaures Natron erforderlich. Der Niederschlag ist weiss, die darüber stehende Flüssigkeit reagirt sauer. — Man giesst den Niederschlag auf ein leinenes Seihetuch, süsst ihn zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn endlich in warmer Luft auf unglasirten Thonplatten. Die Zusammensetzung des trockenen

Niederschlages entspricht den Verhältnissen $Fe^2O^3cPO^5 + 4HO$ = 187,36, was für 100 Th. 42,74 Eisenoxyd, 38,43 Phosphorsäure und 18,83 Wasser giebt.

Liquor Ferri phosphorici.

§ 361. Die phosphorsauren Eisenverbindungen sind in Mineralsäuren löslich; die Lösung des Oxydsalzes in freier Phosphorsäure wurde ehemals unter dem Namen *Liquor Ferri phosphorici Schobelti* als Arzneimittel angewandt. Durch Alkalien werden sie auf nassem Wege nur schwierig vollständig zersetzt, leicht dagegen auf trockenem Wege. Man mischt etwas von dem fraglichen Präparate mit der dreifachen Menge trockenen kohlensauren Natrons und erhitzt das Gemisch in einem Platintiegel bis zum Schmelzen. Man nimmt die erkaltete Masse mit Wasser auf und filtrirt. In dem Filtrate wird mit den angemessenen Reagentien die Phosphorsäure und in dem im Filter zurückgebliebenen Rückstande nach vorgängiger Lösung in Salzsäure das Eisen aufgesucht. Zur Ermittelung der Reinheit kann man den Rest von der alkalischen Lösung und von dem Rückstande im Filter verwenden. Man macht die alkalische Lösung mit Salzsäure sauer, erwärmt und leitet Schwefelwasserstoffgas ein — es darf auch nach längerer Zeit keine Trübung stattfinden. Man löst einen Theil des im Filter befindlichen Rückstandes in Salzsäure auf und fügt gutes Schwefelwasserstoffwasser in Uebermaass hinzu — es darf keine andere als eine rein weisse Trübung eintreten. Man digerirt einen andern Theil von dem Rückstande mit einem Gemisch aus gleich viel Wasser, ätzender und kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium — es darf keine weisse Trübung (Zink) eintreten.

Erkennung und Prüfung der phosphorsauren Eisensalze.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.

§ 362. *Liquor Ferro-Natri pyrophosphorici.* Wird zu verdünnter schwefelsaurer Eisenoxydlösung eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron ($2NaO, bPO^5 + 10HO$) zugesesetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd, und die darüberstehende Flüssigkeit ist neutral, wenn die Eisenlösung keinen Ueberschuss an Säure enthielt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $2Fe^2O^3 3bPO^5 9HO$. Er ist in Mineralsäuren (nicht in Essigsäure), ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, ebenso auch in pyrophosphorsaurem Natron löslich. Die letztere Lösung wird in neuerer Zeit unter obigem Namen als Arzneimittel angewandt. Man stellt sie folgendermaassen dar: 10 Th. wasserleeres pyrophosphorsaures Natron, erhalten durch Entwässern und Glühen von 15 Th. krystallisirtem officinellen phosphorsauren Natron (vgl. S. 445), werden in 160 Th. Wasser gelöst und die Lösung in 2 Theile getheilt. Zu der einen Hälfte werden 5 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,34 spec. Gew. (vgl. S. 528) zugefügt, das Ganze wohl umgerührt, die trübe Mischung auf ein

Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen, gut abtropfen gelassen und der Niederschlag endlich mit der zweiten Hälfte von der Lösung des Natronsalzes digerirt, bis Alles zu einer klaren fast farblosen Flüssigkeit gelöst ist. Zu dieser wird dann so viel Wasser zugefügt, dass das Gewicht des Ganzen 96 Th. beträgt. Diese Flüssigkeit enthält nun in 240 Th. einen Theil Eisen, in der Unze also 2 Grane. Sie schmeckt kaum merklich eisenhaft, wird weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch kohlensaure Alkalien, wohl aber durch Schwefelammonium und ätzende fixe Alkalien gefällt; der erstere Niederschlag ist schwarz, der letztere rostfarben.

6. Essigsaure Eisenoxydflüssigkeit.

$Fe^2O^32Ac + 518\overline{A}q. = 700.$

(*Liquor Ferri oxydati acetici.*)

§ 363. Man verdünnt in einem Gefässe von passender Grösse 8 Th. Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. mit der zwanzigfachen Menge kalkfreien Wassers (vgl. S. 523) und giesst dazu unter Umrühren mit einem hölzernen Stocke in einem dünnen Strahle 10 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von einem spec. Gewicht = 1,34 (vergl. S. 528). Nachdem alle Eisenoxydlösung eingetragen ist, prüft man mittelst eines Streifens rothen Lackmuspapiers, ob das Ammoniak vorwaltet, gegenfalls noch etwas zugegeben werden müsste. Man lässt hierauf die Mischung durch 12 Stunden ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die überstehende Flüssigkeit mittelst eines zweischenkligen Glashebers abgelassen, der schlammige Absatz auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gebracht und durch zuweiliges Rütteln das Abfliessen befördert. Wenn nichts mehr abfliesst, wird der Niederschlag in den Topf zurückgebracht, von Neuem mit Wasser angerührt, absetzen gelassen u. s. w. wie im Vorhergehenden verfahren. Diese Operationen werden 5—6mal wiederholt, bis endlich die abfliessende Flüssigkeit bei der Prüfung mit Chlorbaryum nur noch eine unbedeutende Trübung erfährt. Man fasst hierauf das Seihetuch bei den vier Zipfeln zusammeln, schnürt es unterhalb der Zipfel mit Bindfaden fest, legt den also gebildeten Ballen umgekehrt, d. h. mit den Zipfeln nach unten, in ein zweites Tuch, dessen Zipfel dann übereinander geschlagen werden, und bringt ihn endlich unter die Presse, indem man den Druck nur sehr allmälig mit grosser Vorsicht darauf einwirken lässt. Sobald auch unter dem stärksten Drucke nichts mehr abfliesst, öffnet man die Presse, nimmt den zusammengepressten Kuchen heraus, entfernt zunächst das äussere Tuch, fasst dann das innere bei den Zipfeln und sucht den Inhalt durch starkes Schütteln und Klopfen möglichst aufzulockern. Man schnürt hierauf von Neuem fester zusammen, hüllt den Ballen in ein neues trockenes zweites

Essigsaures Eisenoxyd.

Essigsaures Eisenoxyd.

Tuch ein und presst zum zweiten Male. Man wiederhohlt dieses Manöver noch 1—2mal, bis der Eisenniederschlag eine zwischen den Fingern leicht zerbröckliche, wenig feuchte Masse darstellt, und dessen Gewicht nur noch ungefähr die Hälfte der in Arbeit genommenen schwefelsauren Eisenoxydflüssigkeit beträgt. Man zerbröckelt die Masse zwischen den Fingern klein, schüttet dieselbe in ein passendes Gefäss und giesst 4 Th. Essigsäure von 33 % Gehalt (vgl. S. 273) darauf. Man lässt das Ganze unter öfterem Umschütteln durch einige Tage in gegenseitiger Berührung, giesst es dann in ein Filter und spült das Gefäss mit 1 Th. Wasser nach. Man stellt den Filtrirapparat an einen kühlen Ort bei Seite, bis alle Flüssigkeit hindurchgeflossen ist. — Das Filtrat hat eine dunkle braunrothe Farbe, besitzt ein spec. Gewicht zwischen 1,140 und 1,145 und enthält gegen 8 % Eisen oder 11,43 % Eisenoxyd in Lösung. Es erhält sich eine unbegrenzte Zeit unverändert, was mit dem nach Vorschrift der preuss. Pharmakopöe bereiteten nicht immer der Fall ist, indem dieses nicht selten nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag absetzt und wohl auch seine Klarheit verliert. Die preuss. Pharmakopöe schreibt die Anwendung von Eisenchloridlösung, und die Fällung durch Eingiessen von Salmiakgeist in letztere nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser vor. Bei diesem Verfahren kann aber der Niederschlag sehr leicht basisches Chlorid eingemengt enthalten, welches auch bei längerer Digestion mit ammoniakhaltigem Wasser nur sehr schwierig zersetzt wird, Anfangs zwar mit in die essigsaure Lösung übergeht, mit der Zeit aber die berührten Uebelstände veranlasst.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt die essigsaure Eisenoxydflüssigkeit leicht an dem Essigsäuregeruch beim Erhitzen und den das Eisenoxyd charakterisirenden Reactionen. Um die Reinheit zu ermitteln, verdünnt man etwas davon mit Wasser, fügt Aetzammoniakflüssigkeit zu, schüttelt und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein, durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung erleiden, auch beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verdunsten.

7. Eisenweinstein.

(*Ferrum tartarisatum, Tartarus martiatus, Tartras kalico-ferricus.*)

Eisenweinstein.

§ 364. Man bringt in einer blanken eisernen Schaale eine Auflösung von 6 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in der zehnfachen Wassermenge zum Kochen und giesst unter fortdauerdem Umrühren mit einem eisernen Spatel in einem dünnen Strahle 8 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,34 spec. Gew. (vgl. S. 528) hinzu. Unter Aufbrausen entweicht die Kohlensäure und Eisenoxydhydrat fällt nieder. Man giesst das Ganze auf ein leinenes Seihetuch und lässt abfliessen. Den Rückstand auf dem Seihetuche zerrührt man von Neuem mit Wasser, giesst dann auf

das Tuch zurück und lässt abermals abfliessen. Man wiederholt diese Operation noch mehrere Male, bis die Flüssigkeit geschmacklos abfliesst. Man bringt hierauf den Niederschlag in eine Porcellanschaale, setzt diese auf das Dampfbad, fügt 2 ½ Th. fein gepulverten kalkfreien Weinstein hinzu und digerirt in gelinder Wärme, bis Alles zu einer klaren braunrothen Flüssigkeit gelöst ist, zu welcher man jetzt noch 4 ½ Th. neutrales weinsaures Kali zufügt. Man lässt erkalten, filtrirt und dampft das Filtrat bei sehr gelinder Wärme zur Trockne ein. Eisenweinstein.

Die mit Hilfe des sauren weinsauren Kali's bewirkte Auflösung des Eisenoxydhydrats enthält $KO Fe^2O^3\bar{T}$; verdünnt man diese Auflösung mit Wasser und lässt erkalten, so scheidet sich eine grosse Menge weinsaures Eisenoxyd ab; trocknet man jetzt die Auflösung ein und löst den Rückstand dann wieder in Wasser auf, so scheidet sich abermals ein Antheil Eisenoxyd ab, und dieses wiederholt sich, bis in der Verbindung das weinsaure Eisenoxyd zum weinsauren Kali sich verhält wie $2 Fe^2O^3, \bar{T} : 4 (2KO, \bar{T})$. Auf diese Weise würde also ¾ des weinsauren Eisenoxyds verloren gehen, was man vermeidet, wenn der Lösung von vornherein noch das zur Hervorbringung des obigen Verhältnisses nöthige neutrale weinsaure Kali zugefügt wird. — Wenn man neutrales weinsaures Eisenoxyd $(2 Fe^2O^3, 3\bar{T})$ mit neutralem weinsauren Kali zusammenbringt, so entsteht unter Ausscheidung von Weinstein ebenfalls nur das obige Doppelsalz. — Wird die Auflösung $KO Fe^2O^3\bar{T}$ mit Wasser verdünnt und kalt filtrirt, wobei, wie schon erwähnt, eine grosse Menge weinsaures Eisenoxyd in dem Filter zurückbleibt, und wird das Filtrat rasch verdunstet, so wird ein Antheil Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, und es bleibt beim Wiederauflösen der trockenen Masse in Wasser weinsaures Eisenoxydul in Form eines weissen Pulvers zurück, wovon ein Theil aber auch in die Auflösung übergeht, denn diese wird nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sowohl durch gelbes, als auch durch rothes Blutlaugensalz gebläuet. Die Reduction des Eisenoxyds geht auf Kosten eines Antheils Weinsäure vor sich, welche dadurch zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Der in obiger Weise gewonnene Eisenweinstein bildet ein grünliches Salzpulver, welches bei vollkommener Trockenheit in 100 Th. 32,26 Kali, 12,00 Eisenoxyd und 55,74 Weinsäure enthält, welche letztere zu ⅘ mit dem Kali und zu ⅕ mit dem Eisenoxyd verbunden ist; es ist in Wasser und schwachem Weingeist zu einer etwas trüben gelblichen Flüssigkeit auflöslich, wird an der Luft feucht, muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Die Auflösung wird durch Schwefelalkalimetalle und durch die meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis, nicht aber durch reine und kohlensaure Alkalien und ebenso auch nicht durch gelbes Blutlaugensalz, ausser nach vorgängigem Dessen Eigenschaften.

Eisenweinstein.

Zusatz von etwas Säure, gefällt. Rothes Blutlaugensalz bringt aber auch in diesem letzteren Falle nur eine schwache Bläuung hervor.

Man erkennt den Eisenweinstein als solchen an seinem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech über der Weingeistlampe — er erweicht, bläht sich auf, verkohlt endlich unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, dessen wässeriger Auszug alkalisch reagirt, und in dessen Lösung in Salzsäure durch die üblichen Reagentien das Eisen sogleich erkannt werden kann. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der fast vollständigen Auflöslichkeit in Wasser zu einer gelblichen, etwas trüben Flüssigkeit, welche nach vorgängigem Zusatz von etwas Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss rein weiss (Schwefel) getrübt wird.

Stahlkugeln.

§ 365. Stahlkugeln (*Globuli martiati*, *Gl. Tartari ferruginosi*). Man schüttet in eine gusseiserne Schaale 5 Th. gepulverten rohen Weinstein und 1 Th. feine Eisenfeile, fügt dazu unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so viel heisses Wasser, als erforderlich, um das Ganze in einen sehr steifen Brei zu verwandeln, und erwärmt gelinde. Die Oxydation des Eisens beginnt alsbald unter Entwickelung von eigenthümlich riechendem Wasserstoffgas, wodurch das Gemisch aufschwillt und in eine äusserst poröse Masse verwandelt wird, welche dadurch dem atmosphärischen Sauerstoff sehr zugänglich, diesen rasch absorbirt und eine schwarze Farbe annimmt. Durch zeitweiliges Umrühren kann dieses noch mehr befördert werden. Sobald das Ganze durch und durch schwarz geworden ist, was unter diesen begünstigenden Verhältnissen binnen einigen Tagen geschieht, wird es durch Wasser und Wärme in eine Masse von Pillenconsistenz verwandelt und in Kugeln von beliebiger Grösse geformt, welche, der Luft ausgesetzt, bald erhärten.

Es sind glänzende schwarze Kugeln, ohne Rostflecke, ein grünlich-schwarzes Pulver gebend, das in vielem Wasser zum grössten Theile löslich ist und im Wesentlichen aus weinsaurem Eisenoxyduloxyd besteht. Die filtrirte wässerige Lösung hat eine grünlich-schwärzliche Farbe, wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelalkalimetalle und ebenso durch gelbes und rothes Blutlaugensalz ohne vorherigen Zusatz einer Säure.

Ferro-Ammonium tartaricum.

Neuerdings ist auch das weinsaure Ammoniumoxyd-Eisenoxyd (*Ferro-Ammonium tartaricum s. Tartras ammonico-ferricus*) in arzneiliche Anwendung gezogen worden. Um es darzustellen, löst man 8 Th. Weinsäure in der doppelten Menge Wasser auf, theilt die Lösung in 2 gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Salmiakgeist und fügt dann die andere Portion zu.

Das hierdurch erzeugte breiige, krystallinische, zweifach-weinsaure Ammoniumoxyd wird nun bei gelinder Wärme mit dem durch Fällung von 18 Th. schwefelsaurer Eisenoxydlösung mittelst Aetzammoniaks und nachheriges Auswaschen und Pressen gewonnenen, noch feuchten Eisenoxydhydrat digerirt und die Flüssigkeit nach geschehener Lösung im Wasserbade bis zur Trockene verdunstet. — Das Product, gegen 11 Th. betragend, stellt zerrieben ein grünlichgelbes Pulver dar, ist in Weingeist unlöslich, in Wasser leicht löslich zu einer gelbrothen Flüssigkeit; Kalilösung ruft darin keine Fällung hervor, entwickelt aber Ammoniak, welches durch den Geruch leicht erkennbar ist; Galläpfeltinctur färbt die Flüssigkeit dunkelviolettschwarz. Es enthält gegen 20 % Eisenoxyd. Geschieht die Verdunstung bei höherer Temperatur als der des Wasserbades, so findet bei einem gewissen Zeitpunkte eine Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul, welches als unlösliches weisses weinsaures Eisenoxydul sich ausscheidet, statt.

8. Milchsaures Eisenoxydul.

$FeO, C^6H^5O^5 + 3HO = 144$ oder $2FeO, C^{12}H^{10}O^{10} + 6HO = 288$.

(*Ferrum oxydulato-lacticum, Lactas ferrosus.*)

§ 366. Man stellt genau nach der S. 267 beschriebenen Weise eine Auflösung von milchsaurem Natron in Weingeist dar und fügt dazu soviel von einer frisch bereiteten concentrirten wässerigen Lösung von Eisenchlorür zu, als zur vollständigen Zersetzung des vorhandenen Natronsalzes erforderlich ist. Diese Eisenchlorürlösung bereitet man auf die Weise, dass man für je 10 Th. bei der Milchsäurebildung verbrauchten zweifach-kohlensauren Natrons 18 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. abwägt, diese in der Wärme mit $^1/_4$ ihres Gewichts Eisenfeile digerirt und die Lösung, sobald keine Einwirkung mehr stattfindet, warm filtrirt. Milbhsaures Eisenoxydul

Das Gemisch, Anfangs klar, wird in einer weitmündigen Glasflasche durch 24 Stunden sich selbst überlassen, während welcher Zeit das in Folge Wechselzersetzung entstandene milchsaure Eisenoxydul krystallinisch sich abscheidet. Man macht mittelst eines hölzernen Stabes das an den Wänden des Gefässes auskrystallisirte Salz los, giesst das Ganze auf ein Seihetuch von nicht dichter gebleichter Leinwand, lässt abfliessen, was man durch zuweiliges Umrühren befördern kann, zerrührt den Rückstand mit einer neuen Portion rectificirtem Weingeist von 60 %, lässt abermals abtropfen, bindet dann das Tuch zu einem Ballen und bringt diesen unter die Presse, welche man sehr allmälig und Anfangs mit grosser Vorsicht anzieht. Man kann auch den krystallinischen Niederschlag, nachdem die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgelassen worden, in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen wird,

Milchsaures Eisenoxydul

bringen, darin gut abtropfen lassen, dann Weingeist von 60 % aufgiessen, von Neuem abtropfen lassen und nun auspressen. Der fest zusammengepresste Kuchen wird zwischen den Fingern zerbröckelt, in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet, bei mässiger Wärme vollends ausgetrocknet, endlich zerrieben.

Es stellt ein grünlichweisses krystallinisches Pulver dar, ist luftbeständig, besitzt einen süsslichen eisenhaften Geschmack, enthält in 100 Th. 25 Eisenoxydul, 55,8 Milchsäure und 19,2 Wasser. Es ist in 48 Th. kaltem Wasser, viel mehr in kochendem, mit gelblichgrünlicher Farbe, nicht in Weingeist löslich. Die wässerige Lösung wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien, ebenso durch Blutlaugensalz gefällt. Essigsaures Bleioxyd bringt keinen Niederschlag hervor.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das milchsaure Eisenoxydul an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech — zunächst verkohlt es unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, verbrennt dann unter Zurücklassung eines rothen Rückstandes, welcher, mit Wasser aufgenommen, keine alkalische Reaction zeigt, — und an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen fixe Alkalien und Blutlaugensalz — die ersteren veranlassen einen dunkelbraunen, das letztere einen blauen Niederschlag. Wird die von dem braunen Niederschlag abfiltrirte alkalische Flüssigkeit mit einigen Tropfen aufgelösten schwefelsauren Kupferoxyds versetzt und darauf erwärmt, so darf keine Reduction des Kupferoxyds zu rothem Kupferoxydul eintreten, gegenfalls enthält das milchsaure Eisenoxydul Milchzucker eingemengt.

9. Eisenchlorür.

$FeCl = 62{,}4$.

(*Ferrum chloratum viride, Chloretum ferrosum*, chemals fälschlich *Ferrum muriaticum oxydulatum* genannt.)

Eisenchlorür auf trockenem Wege.

§ 367. Man erhält diese Verbindung wasserleer, wenn man durch einen mit Eisendrehspähnen angefüllten und bis zum Glühen erhitzten Flintenlauf trockenes Chlorwasserstoffgas leitet, oder ein Gemeng aus 1 Th. feinem Eisenpulver und 2 Th. fein zerriebenem, vollkommen trockenem Salmiak in einem Arzneiglase, welches man in einem Tiegel mit Sand umgiebt, bis zum schwachen Glühen erhitzt, dabei so lange erhält, als noch brennendes Gas aus dem Glase ausströmt, dann den Tiegel aus dem Feuer nimmt, die Oeffnung des Glases mit einem Kreidestöpsel verschliesst und das Ganze erkalten lässt. Es entweicht im ersten Falle Wasserstoffgas, im zweiten Ammoniakgas, Stickgas und Wasserstoffgas, und es bleibt Eisenchlorür zurück in Gestalt einer aus zarten, grauweissen, seidenglänzenden Blättchen bestehenden lockeren Masse, deren Zusammensetzung den Verhältnissen FeCl

entspricht. — Bei der fabrikmässigen Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus gusseisernen Cylindern findet sich gewöhnlich die innere obere Wölbung der Cylinder mit einer dicken krystallinischen Kruste von wasserleerem Eisenchlorür, welche sich leicht ablöst, bedeckt.

Eisenchlorür auf nassem Wege. Im wasserhaltigen Zustande wird dieselbe Verbindung erhalten, wenn man Eisen mit einer zur vollständigen Auflösung desselben unzureichenden Menge Chlorwasserstoffsäure (also 1 Theil Eisenspähne auf 4 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gewicht) in einem Glaskolben digerirt, das Ganze zuletzt erhitzt und, wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, filtrirt, wobei es gut ist, das Filter vorher mit etwas verdünnter Salzsäure zu benetzen. Beim Erkalten bilden sich blass bläulichgrüne Krystalle, welche gerade rhombische Säulen mit abgestumpften Randkanten oder auch rhombische Oktaëder sind. Sie enthalten 4 Aeq. oder 36,6 % Wasser und zerfliessen sehr leicht an der Luft, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorid und Oxyd, daher auch in den Officinen das Präparat nur in Form eines durch Abdampfung gewonnenen krystallinischen Salzpulvers vorräthig gehalten wird, welches haltbarer ist, aber doch auch in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss.

Das durch Abdampfung gewonnene feste Eisenchlorür stellt ein blass bläulichgrünes oder gelblichgrünes krystallinisches Pulver mit 18—20 % Wassergehalt dar, ist in Wasser und Weingeist leicht zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche durch einen kleinen Zusatz von Salzsäure klar wird und dann blassgrün gefärbt erscheint. Die Trübung wird durch Eisenoxyd verursacht, welches während des Abdampfens bei Luftzutritt entstanden. In Aether ist das Eisenchlorür unlöslich. Die Lösung des Eisenchlorürs in Weingeist war ehemals unter dem Namen *Tinctura Ferri muriatici oxydulati* officinell; die wässerige Lösung führt den Namen *Liquor Ferri chlorati* und wird unmittelbar durch Verdünnen der nach obiger Weise gewonnenen Lösung von Eisen in reiner Salzsäure mit Wasser bis zum spec. Gew. von 1,250 bis 1,255 dargestellt und enthält gegen 26 $^1/_2$ % Eisenchlorür = 11 $^2/_3$ % Eisen in Auflösung.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Eisenchlorür als solches am äussern Ansehen und dem Verhalten der verdünnten Lösung gegen aufgelöstes rothes Blutlaugensalz und salpetersaures Silberoxyd. Das erstere Reagens veranlasst einen blauen, das zweite einen käsigweissen Niederschlag. — Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte concentrirte wässerige Lösung beim Vermischen mit Weingeist nicht gefällt (Unterschied vom schwefelsauren Eisenoxydul) und beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser nur schwach weiss getrübt wird, letzteres nämlich durch Fällung von Schwefel aus dem Reagens in Folge des Gehalts an etwas Eisenchlorid, was nicht zu umgehen

ist. Die Prüfung auf Zink kann nöthigenfalls ganz in derselben Weise, wie S. 527 beim schwefelsauren Eisenoxydul angegeben, ausgeführt werden.

10. Eisenchlorid.

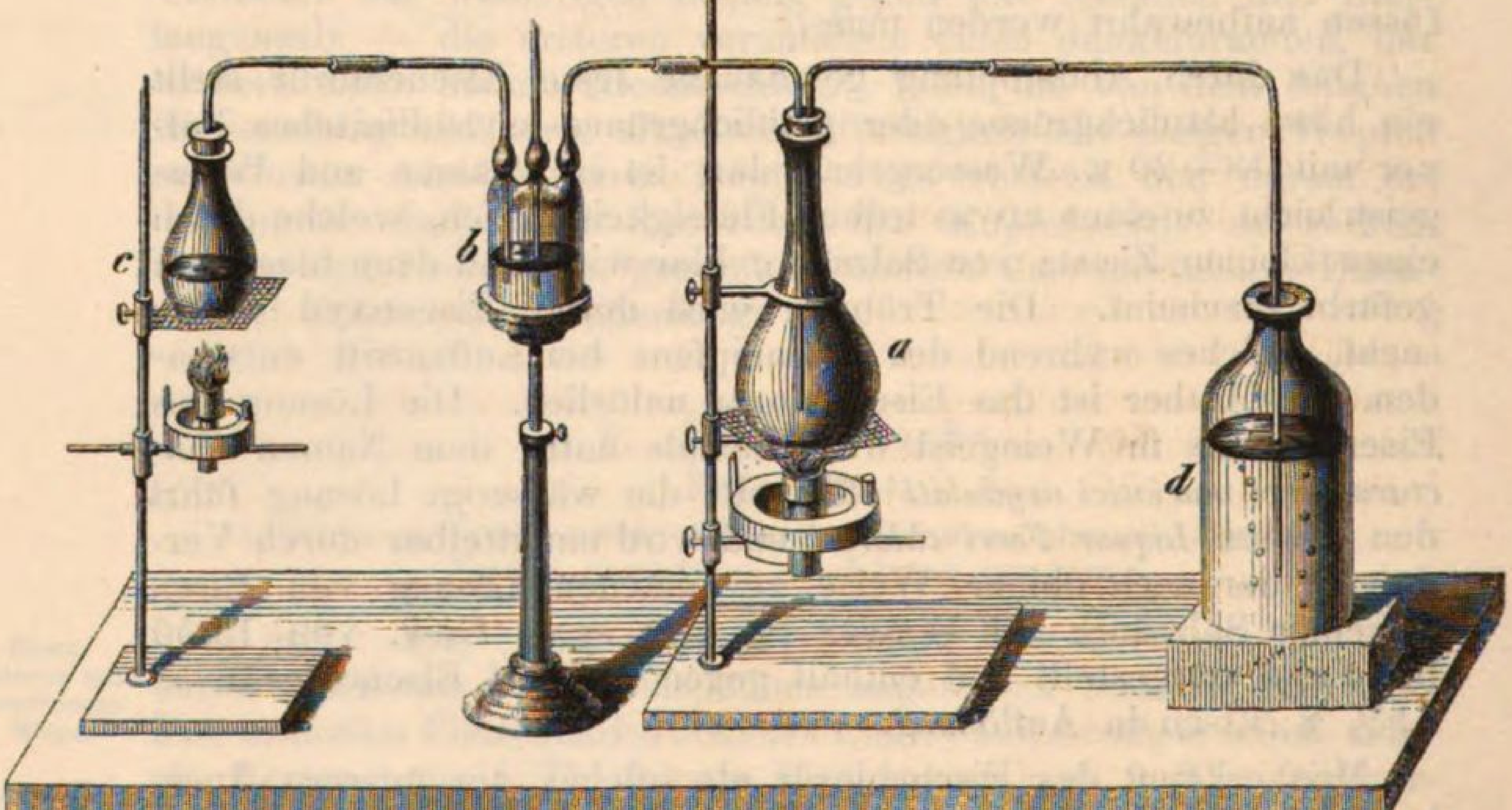
$Fe^2Cl^3 = 162{,}5$.

(*Ferrum chloratum fuscum s. sesquichloratum, Chloretum ferricum,* ehemals fälschlich *Ferrum oxydatum muriaticum.*)

Eisenchlorid auf trockenem Wege.

§ 368. Das Eisenchlorid, ehemals fälschlich auch salzsaures Eisenoxyd genannt, kann im wasserleeren Zustande gewonnen werden, indem man Eisendraht in einem Strome von Chlorgas erhitzt, oder indem man trockenes Chlorgas auf gelinde erhitztes wasserleeres Eisenchlorür strömen lässt. Man wendet hierzu das durch Erhitzen eines Gemenges aus Eisenpulver und Salmiak (vgl. S. 536) gewonnene poröse krystallinisch-blättrige Eisenchlorür an. Man schüttet 8 Th. desselben in den langhalsigen Kolben *a* (Fig. 102), welchen man auf der einen Seite mit

Fig. 102.



dem Chlorentwickelungsapparate *b* und *c*, und auf der anderen Seite mit dem Kalkmilch enthaltenden Gefässe *d* verbindet. In dem Kolben *c* sind auf 8 Th. in Arbeit genommenen Eisenchlorürs 3 ½ Th. zweifach-chromsaures Kali und 20 Th. rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew., in der dreifach-tubulirten Flasche *b* concentrirte Schwefelsäure behufs der Austrocknung des durchströmenden Chlorgases enthalten. Sobald der Apparat zusammengesetzt ist, wird gelindes Feuer unter das Eisenchlorür gegeben und darauf auch die Chlorentwickelung langsam eingeleitet.

Das Chlor wird von dem Eisenchlorür rasch aufgenommen und durch die dabei entwickelte Wärme das Eisenchlorid theilweise aufsublimirt. Man fährt mit der Erwärmung der Chlormischung fort, bis die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe angenommen hat, und hebt dann sofort die Verbindung zwischen *b* und *c* auf. In dem Kolben *a* findet sich nun das Eisenchlorid in Gestalt irisirender Blättchen vor. Es wird in ein mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenes Gefäss ausgeschüttet und wohl verschlossen aufbewahrt, da es sonst leicht Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. — Das wasserleere Eisenchlorid enthält in 100 Th. 34,4 Eisen und 65,6 Chlor, ist leicht verflüchtigbar, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst allmälig zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, welche ehemals *Oleum Martis*, später *Liquor Ferri oxydati muriatici* genannt wurde, gegenwärtig aber den Namen *Liquor Ferri sesquichlorati* führt. Man bereitet diese Flüssigkeit am zweckmässigsten folgendermaassen: **Eisenchlorid**

1 Th. Eisenspähne werden in einem Glaskolben mit 4 Th. reiner Salzsäure von 1,12 übergossen; sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, wird der Kolben in das Sandbad gesetzt, allmälig stark erwärmt und der Inhalt endlich noch heiss filtrirt. Der Rückstand im Kolben und im Filter wird mit etwas heissem Wasser ausgesüsst. Die also gewonnene Eisenchlorürlösung wird in ein verhältnissmässig hohes und schmales Cylinderglas gegossen und langsam gewaschenes Chlorgas eingeleitet, bis alles Chlorür in Chlorid verwandelt ist, was man daran erkennt, dass ein Tropfen von der Flüssigkeit auf einer Glastafel mit einem Tropfen aufgelösten rothen Blutlaugensalzes zusammengebracht keine blaue Reaction mehr hervorruft. Wenn es sich nicht um die Darstellung vieler Pfunde Eisenchloridlösung handelt, so ist es am zweckmässigsten, zur Entwickelung des Chlors chromsaures Kali und rohe concentrirte Salzsäure anzuwenden (vgl. S. 115), weil nach diesem Verfahren der Chlorgasstrom viel leichter sich reguliren lässt, als bei Anwendung von Braunstein und Salzsäure. Das ist aber bei der Langsamkeit, mit welcher das Chlorgas von der Eisenchlorürlösung absorbirt wird, sehr wichtig, indem bei zu rascher Entwickelung des Chlors viel davon unabsorbirt entweicht und grosse Belästigung veranlasst. Die Absorption des Chlors wird übrigens durch Warmhalten der Eisenchlorürlösung sehr begünstigt, was man am bequemsten auf die Art erreicht, dass man das dieselbe enthaltende Gefäss in einem Napfe mit heissem Wasser umgiebt. Sobald die Verwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid vollendet ist, giesst man die Flüssigkeit in eine Porcellanschaale aus und lässt im Sandbade bis zur gewünschten Consistenz verdunsten, wodurch auch der etwaige Chlorüberschuss entfernt wird. **Eisenchloridlösung.**

Wird die Abdampfung der Eisenchloridlösung soweit geführt, bis die rückständige Flüssigkeit nach dem Erkalten ein specif.

Eisenchlorid Gew. = 1,60 zeigt, die Schaale darauf mit einer Glasplatte bedeckt an einem kühlen Orte sich selbst überlassen, so verwandelt sich das Ganze allmälig, zuweilen erst innerhalb mehrerer Wochen, in eine krystallinische Masse, aus 1 Aeq. Eisenchlorid und 12 Aeq. Wasser = 40 $\frac{1}{4}$ % bestehend. Indem man den Boden der Schaale gelinde erwärmt, lässt sich dann die ganze Masse leicht herausnehmen. Sie wird mittelst einer Porcellanpistille in Stücke zerschlagen und in einem weitmündigen Glase mit gläsernem Pfropfen aufbewahrt.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Eisenchlorid als solches an dem Verhalten der sehr verdünnten wässerigen Lösung gegen Auflösungen von rothem und gelbem Blutlaugensalz und gegen aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd. Das erste Reagens giebt keinen Niederschlag, das zweite einen tiefblauen, das dritte einen käsigweissen, welcher durch Salpetersäure nicht verschwindet. — Um die Reinheit zu erproben, löst man etwas davon, etwa 1 Drachme, in der 16—20fachen Menge Wassers, versetzt die Flüssigkeit mit Salmiakgeist im Ueberschuss, erwärmt bis nahe zum Sieden, filtrirt und prüft das Filtrat auf

feuerbeständige Einmengungen: durch Verdunsten einer kleinen Probe auf Platinblech und Glühen des Rückstandes — es darf Nichts zurückbleiben;

fremde Metalle (Kupfer, Zink): durch Vermischen eines Theils mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Färbung noch Fällung eintreten;

Salpetersäure: durch Vermischen eines Theils mit Eisenchlorürlösung und nachherigen Zusatz von reiner concentrirter Schwefelsäure — es darf weder Röthung noch Bräunung sich zeigen (eine Verunreinigung durch Salpetersäure ist besonders schwierig zu vermeiden, wenn das Präparat durch Behandlung von mit überschüssiger Salzsäure versetzter Eisenchlorürlösung mit Salpetersäure in der Wärme dargestellt wird);

Schwefelsäure: durch verdünnte Chlorbaryumlösung nach vorgängigem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in geringem Uebermaasse.

Aetherische Eisentinctur § 369. Das Eisenchlorid ist sowohl in Weingeist als auch in Aether löslich. Beide Auflösungen sind gelbbraun, werden aber, in verschlossenen Gefässen der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, allmälig farblos, indem das färbende Eisenchlorid zu farblosem Eisenchlorür reducirt wird und gleichzeitig freie Salzsäure und gechlorte ätherische Producte entstehen. Die weingeistige Lösung nimmt dabei einen eigenthümlichen ätherischen Geruch an, bleibt aber klar; aus der ätherischen Lösung dagegen schlägt sich das entstandene Eisenchlorür, welches in reinem Aether unlöslich ist, krystallinisch nieder. Wird zu der farblo-

sen weingeistigen Flüssigkeit der Zutritt der Luft gestattet, so nimmt erstere allmälig wieder eine goldgelbe Farbe an, indem durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft zuletzt von Neuem Eisenchlorid sich bildet. Ganz dasselbe findet statt, wenn anstatt blossen Weingeistes Aetherweingeist zum Auflösen des Eisenchlorids genommen wird. Das letztere Präparat, ehemals Bestucheff'sche nervenstärkende Tinctur, auch Lamotte's Goldtropfen (*Tinctura nervino-tonica Bestucheffii, Tinctura aurea Lamottei*) genannt, wird als Arzneimittel benutzt und möchte als solches am zweckmässigsten mit dem Namen *Tinctura Ferri chlorati aetherea* bezeichnet werden. Wird zur Bereitung dieser Tinctur salpetersäurehaltige Eisenchloridlösung benutzt, wie dies mehrentheils der Fall ist, wenn die Eisenchloridflüssigkeit unter Anwendung von Salpetersäure bereitet worden, so nimmt die entfärbte Tinctur im Schatten allmälig eine blaugrüne Färbung an. **Aetherische Eisentinctur**

§ 370. Werden Eisenchlorid und Chlorammonium zusammen in Wasser aufgelöst, die Auflösung in der Wärme bis zur Bildung einer Salzhaut abgedampft und dann erkalten gelassen, so bilden sich cubische, orangeroth gefärbte Krystalle von sehr wechselndem Eisenchloridgehalt, daher man, um ein gleichmässiges Präparat zu erhalten, entweder die Lösung bis zum letzten Tropfen auskrystallisiren lassen und die gesammten Krystalle dann nach vollständigem Austrocknen in ein gleichförmiges Pulver verwandeln muss, oder man dampft die Auflösung hintereinander unter beständigem Umrühren im Sandbade bis zur Trockne ein. Noch zweckmässiger verfährt man, wenn man reinen sublimirten Salmiak durch Stossen in einem eisernen Mörser und Sieben in feines Pulver verwandelt, dieses in einer Porcellanschaale mit der vorschriftsmässigen Menge Eisenchloridlösung vermischt, die Mischung im Dampfbade trocken werden lässt, dann von Neuem siebt, wozu jetzt ein weniger feines Sieb benutzt werden kann, und das also gewonnene sehr homogene orangegelbe Pulver in gut verschliessbaren Glasgefässen aufbewahrt. **Eisensalmiak.**

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Präparat ist unter dem Namen eisenhaltiger Salmiak (*Sal Ammoniacum martiatum, Chloretum ferrico-ammonicum, Ammoniacum hydrochloratum ferratum Ph. Bor., Ammonium chloratum ferratum Ph. Austr.*) officinell. Ehemals, wo man das Präparat auf trockenem Wege durch Erhitzen eines Gemenges aus Eisenoxyd und Chlorammonium in passenden Sublimirgefässen darstellte, führte es den Namen: *Flores Salis Ammoniaci martiales*. **Dessen verschiedene Benennungen.**

Man erkennt den eisenhaltigen Salmiak leicht am äusseren Ansehen und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Aetzkaliflüssigkeit. Beim Zusammenbringen beider entwickelt sich ein starker Geruch nach Ammoniak und es entsteht ein voluminöser **Erkennung und Prüfung.**

rostfarbener Niederschlag. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser und ferner daraus, dass diese Lösung, nachdem sie durch Aetzammoniak in Ueberschuss gefällt worden, beim Filtriren eine Flüssigkeit liefert, welche, mit gutem Schwefelwasserstoffwasser oder etwas Schwefelammonium versetzt, keinerlei Trübung oder Färbung erleidet.

11. Eisen und Iod.

Eiseniodür.

§ 371. Das Eisen vereinigt sich sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege unter starker Wärmeentwickelung unmittelbar mit Iod, und zwar nur in einem Verhältnisse. Das Product ist Eiseniodür (*Iodetum ferrosum*) = FeI = 155. Es wird am bestem auf nassem Wege dargestellt. Man übergiesst zu diesem Behufe in einem Glaskolben 4 Th. Iod mit der vierfachen Menge Wasser, fügt dazu unter stetem Umschütteln und in kleinen Portionen 1 $^1/_2$ blanke Eisenfeile und fährt mit dem Umschütteln fort, bis die Anfangs dunkelrothbraune Farbe der Mischung in eine blassgrüne übergegangen ist (vergl. S. 423). Man giesst das Ganze zugleich mit dem rückständigen Eisenpulver in ein Filter und spült nach Abfluss der Flüssigkeit das Filter einige Male mit etwas Wasser nach, so dass das Gewicht des Ganzen 25 Th. beträgt. Die also gewonnene Flüssigkeit enthält $^1/_5$ ihres Gewichts an Eiseniodür in Auflösung. Schüttet man noch mehr Iod hinzu, so wird dieses in reichlicher Menge mit dunkelrothbrauner Farbe gelöst. Unterwirft man diese Flüssigkeit der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen dieses zugesetzte Iod über, was den Beweis liefert, dass ein dem Eisenoxyd und dem Eisenchlorid entsprechendes Eiseniodid nicht existirt.

Es ist leicht zersetzbar.

Die Eiseniodürlösung nimmt in Berührung mit der Luft Sauerstoff auf, wird trübe und färbt sich braun. Dasselbe geschieht natürlicherweise ebenfalls, wenn man durch Verdampfung das Eiseniodür in fester Form darzustellen sucht. Die hinreichend concentrirte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer grauschwarzen, strahlig-krystallinischen Masse, welche mit Wasser eine trübe, mehr oder weniger braun gefärbte Lösung giebt. Durch Zusatz von Zucker lässt sich diese leichte Zersetzbarkeit zum Theil beseitigen, daher auch die arzneiliche Anwendung des Eiseniodürs in Form von *Syrupus Ferri iodati* und von *Ferrum iodatum saccharatum*.

Iodeisen-Syrup.

a) *Syrupus Ferri iodati.* Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben $^1/_2$ Unze Iod mit 3 Unzen Wasser, fügt 1 $^1/_2$ Drachme Eisenpulver hinzu, schüttelt um, bis alle braune Farbe verschwunden ist, filtrirt dann in ein tarirtes Gefäss, welches 8 Unzen gepulverten Zucker enthält, und spült nach Abfluss aller Flüssigkeit das Filter mit soviel Wasser nach, dass das Gewicht

des Ganzen 12½ Unze betrage. In 20 Th. dieses Syrups ist 1 Th. Eiseniodür enthalten.

b) *Ferrum iodatum saccharatum.* Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben 4 Th. Iod mit der dreifachen Menge Wasser, fügt unter stetem Umschütteln allmälig 1½ Th. Eisenpulver zu und fährt mit dem Umschütteln fort, bis alle braune Farbe verschwunden ist. Man filtrirt hierauf in eine Porcellanschaale, worin bereits 8 Th. Milchzucker enthalten sind, spült das Filter einige Male mit etwas wenigem Wasser nach und dampft nun die Flüssigkeit im Sandbade unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel schnell bis zur Consistenz einer Pillenmasse ab, wobei man besonders darauf achtet, dass nichts von der Masse sich fest an den Boden der Schaale ansetze. Andererseits hat man andere 12 Th. Milchzucker abgewogen und in einem eisernen Pillenmörser von passender Grösse an einen warmen Ort hingestellt. In diesen Mörser trägt man jetzt die obige Masse portionweise ein und vermischt sie durch Reiben mit dem warmen Milchzucker auf das Genaueste und fährt mit dem Eintragen und Reiben fort, bis Alles in ein weisses Pulver verwandelt ist, welches man in einem wohlverschliessbaren Gefässe aufbewahrt. 30 Th. von diesem Pulver enthalten 5 Th. Iodeisen und sind demnach 100 Th. von dem obigen Syrup äquivalent. *Ferrum iodatum saccharatum.*

Man erkennt das Iodeisen in fester Form am äusseren Ansehen, dem Geruche nach Iod und der Entwickelung von violetten Dämpfen beim Erhitzen in der Glasröhre; in flüssiger Form, sei es nun als *Liquor* oder *Syrupus Ferri iodati* oder endlich als *Ferrum iodatum saccharatum*, nach vorgängiger Auflösung in Wasser, an den Reactionen beim Zutröpfeln verdünnter Lösungen von Aetzsublimat und Blutlaugensalz. — Das erstere Reagens verursacht einen rothen, das zweite einen blauen Niederschlag. **Erkennung der Iodeisen-Präparate.**

12. Eisen und Cyan.

§ 372. Weder das Eisencyanür, FeCy, noch das Eisencyanid, Fe^2Cy^3, sind in reiner isolirter Form darstellbar. Beide bilden aber, untereinander verbunden, die verschiedenen Arten des sogenannten Berlinerblau's (*Coeruleum Berolinense*, *Cyanetum ferroso-ferricum*). **Berlinerblau**

Sieben Theile krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz werden in der 20fachen Menge Wasser gelöst und in diese Lösung allmälig unter fortdauerndem Umrühren 12 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,34 spec. Gewicht (S. 528) eingetragen. Hierbei entstehen schwefelsaures Kali und Eisencyanürcyanid, nämlich:

$$\overbrace{3(2KCy,FeCy\,3HO)}^{\text{Kalium-Eisencyanür}} + \overbrace{2(Fe^2O^3 3SO^3)}^{\text{Schwefels. Eisenoxyd}}$$

$$= \overbrace{6KO\,SO^3}^{\text{Schwefels. Kali}} + \overbrace{3FeCy\,2Fe^2Cy^3}^{\text{Eisencyanürcyanid.}}$$

Cyaneisen. Den entstandenen Niederschlag lässt man absetzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers und sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche. Nach dem Ablaufen der Flüssigkeit wird der Niederschlag in das Gefäss zurückgegeben, von Neuem mit Wasser zerrührt und abermals abgeseiht. Dieses Auswaschen wird mehrmals wiederholt, bis das Aussüsswasser hinreichend rein abfliesst. Das Präparat wird hierauf auf gebrannte Thonplatten ausgebreitet und in mässiger Wärme getrocknet. — Wie aus der obigen Gleichung hervorgeht, besteht das also gewonnene reine Berlinerblau im Wesentlichen aus einer Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid; ausserdem enthält es aber noch eine nicht unbedeutende Menge Wasser (24 % und darüber) und mehr oder weniger unzersetztes Kaliumeisencyanür, welches sich durch Auswaschen nicht vollständig daraus entfernen lässt. Es stellt in fein zerriebenem Zustande ein schön dunkelblaues, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren unlöslich; durch kaustische, kohlensaure und geschwefelte Alkalien, sowie durch oxydirtes Quecksilber und dessen Salze wird es zerlegt. Ungetrocknet mit einer verdünnten Auflösung von Kleesäure zusammengebracht, wird es zu einer schön blauen Flüssigkeit gelöst, welche sehr gut als blaue Dinte dienen kann. Es ist auch in einer Auflösung von weinsaurem Ammoniumoxyd löslich. Scharf getrocknet, fängt es bei Berührung mit einem glühenden Körper leicht Feuer und verglimmt dann wie Zunder.

Blaue Tinte.

Basisches Berlinerblau

Wenn man in eine Lösung von Kaliumeisencyanür eine Auflösung von Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul mit der Vorsicht eintröpfelt, dass nicht die ganze Quantität des ersteren zerlegt werde, den entstandenen bläulich-weissen Niederschlag sammelt und auf einem flachen Gefässe der Einwirkung der Luft aussetzt, bis er blau geworden, so ist hierbei ein Theil des Eisencyanürs durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd und Eisencyanid übergegangen. Man nennt das also gewonnene Berlinerblau basisches oder auch lösliches Berlinerblau, weil es nämlich die Eigenschaft hat, sich, nachdem die fremden Salze (Chlorkalium oder schwefelsaures Kali) durch Aussüssen entfernt worden sind und das Aussüsswasser anfängt rein zu werden, in reinem Wasser zu einer schönen dunkelblauen Flüssigkeit zu lösen, die ebenfalls als blaue Dinte und als Lasirfarbe benutzt werden kann.

Die verschiedenen im Handel unter den Namen Pariser-, Berliner-, Preussisch- und Diesbacher-Blau vorkommenden Malerfarben bestehen zwar ebenfalls im Wesentlichen aus Eisencyanürcyanid, enthalten aber mehrentheils noch mannigfaltige andere Beimengungen (Talk- und Thonerde, Zinkoxyd u. a.) und dürfen daher ohne nähere Prüfung nicht als Arzneimittel anstatt des selbstbereiteten reinen Berlinerblau's angewandt werden.

Man erkennt das Berlinerblau als solches an seinem Verhalten beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge — es wird in eine braunrothe Masse (Eisenoxydhydrat) verwandelt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun Kalium-Eisencyanür in Auflösung; beim Erhitzen auf einem dünnen Eisenblech oder einem Porcellandeckel über der Weingeistlampe wird es unter Verbreitung ammoniakalischer ungefärbter Dämpfe (Unterschied vom Indigo) zersetzt und verglimmt zu einer rostfarbenen, stark alkalisch reagirenden Asche. — Um die Reinheit zu ermitteln, breitet man etwa 1 Grmm. davon auf die innere Seite des Deckels eines kleinen Porcellantiegels, erhitzt über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen, lässt vollständig verglimmen, trägt nach dem Erkalten den Rückstand in etwas Chlorwasserstoffsäure ein und erwärmt — er muss unter Aufbrausen sich vollständig lösen — gegenfalls enthält das fragliche Berlinerblau fremde, nach solcher Behandlung in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Einmengungen (z. B. Schwerspath). Man fügt zu der gewonnenen Lösung einige Körnchen chlorsaures Kali, kocht verdünnt mit Wasser, theilt in zwei Portionen, trägt die eine in erwärmte verdünnte Kalilösung, die andere in erwärmten verdünnten Salmiakgeist, filtrirt nach tüchtigem Schütteln beide Mischungen und prüft beide Filtrate mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — in keinem Falle darf irgend eine Trübung entstehen, das Gegentheil würde auf fremde metallhaltige Einmengungen (Blei, Kupfer, Zink) hinweisen.

Erkennung und Prüfung des Berliner-blau's.

13. Eisen und Schwefel.

§ 373. Eisen und Schwefel verbinden sich mit einander in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, auch sind mehrere von diesen Verbindungen im Mineralreiche sehr häufig verbreitet, so das Zweifach-Schwefeleisen (FeS^2), bei den Mineralogen Schwefelkies genannt, und die unter dem Namen Magnetkies (weil er vom Magnete angezogen wird, bisweilen sogar selbst ein Magnet ist) bekannte Verbindung des Anderthalb-Schwefeleisens und Einfach-Schwefeleisens ($5\,FeS, Fe^2S^3$). Das Einfach-Schwefeleisen kommt für sich nicht rein vor, wird aber behufs der Anwendung in der analytischen Chemie auf trockenem Wege und behufs der Anwendung als Gegenmittel bei Vergiftungen durch giftige Metallpräparate auf nassem Wege künstlich dargestellt.

Schwefeleisen

a) Sechs Th. Eisenfeilspähne und 4 Th. gepulverter Schwefel werden in einem Graphittiegel, welcher nur zu $^2/_3$ davon angefüllt werden darf, in etwa $^1/_3$ Zoll hohen Lagen fest und so aufeinandergeschichtet, dass zu unterst eine Lage Schwefel, dann eine Lage Eisen und abwechselnd so fort, so dass zu oberst wieder eine Lage Schwefel kommt; man bedeckt den Tiegel mit einem Ziegelstein, worein man in der Mitte eine kleine Oeffnung gebohrt, und verschliesst die Fugen mit einem Lutum aus Lehm

auf trockenem Wege.

und Blut. Nachdem das Lutum getrocknet ist, stellt man den Tiegel auf einen Thonstein in einem gut ziehenden Windofen, giebt Anfangs sehr gelindes Kohlenfeuer, verstärkt dieses, wenn kein Schwefel mehr aus der Oeffnung des Deckels herausbrennt, bis zum Glühen des Tiegels und erhält letzteren dabei $^{1}/_{2}$ Stunde hindurch. Nach vollständigem Erkalten des Tiegels nimmt man das zu einer porösen grauschwarzen Masse erstarrte Schwefeleisen heraus, zerschlägt es in grobe Stücke und bewahrt es in einem verschlossenen Gefässe auf. — Es dient zur Darstellung von Schwefelwasserstoffgas (vergl. S. 112).

Schwefeleisen auf nassem Wege.

b) In 6 Th. Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, wodurch das Ammoniak in Ammoniumsulfhydrat, NH^4S, HS, verwandelt wird, darauf noch 4 Th. desselben Salmiakgeistes zugefügt, die Mischung in einer geräumigen Flasche mit der sechsfachen Menge destillirten Wassers verdünnt und in diese Flüssigkeit nun eine frischbereitete Auflösung von 8 Th. krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul eingetragen. Man schüttelt das Ganze wohl um, füllt das Gefäss mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser vollends voll, verschliesst es gut, lässt absetzen und zieht dann die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab. Man übergiesst den Bodensatz abermals mit ausgekochtem Wasser, lässt wieder absetzen, zieht das Klare ab und wiederholt diese Operation noch einige Male. Der auf diese Weise wohl ausgesüsste Niederschlag, aus hydratischem Schwefeleisen, *Ferrum sulfuratum hydraticum*, bestehend, wird in eine luftdicht zu verschliessende Flasche übergegossen und in dieser breiigen Form zum Gebrauch aufbewahrt. Es besitzt unter allen bis dahin empfohlenen chemischen Gegenmitteln bei Vergiftungen durch Metallgifte unstreitig die ausgedehnteste Wirksamkeit. Alle aufgelösten basischen Metalloxyde werden dadurch in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt und in Folge dessen verhältnissmässig unschädlich gemacht, während das Eisen als Eisenoxydulsalz in die Auflösung übergeht. Letzteres kann nun zwar seinerseits nicht als indifferent betrachtet werden, indess durch einen Zusatz von säurefreier Magnesia zu dem hydratischen Schwefeleisen lässt es sich ebenfalls beseitigen. Ein indifferentes Magnesiasalz wird gebildet und Eisenoxydulhydrat fällt zugleich mit dem Schwefelmetall nieder. Eine solche Mischung aus hydratischem Schwefeleisen und Magnesia hat ausserdem den grossen Vortheil, auch das Cyanquecksilber unschädlich zu machen, indem es dasselbe in Schwefelquecksilber und Cyan-Eisen-Magnesium (Magnesium-Eisencyanür) verwandelt. Hydratisches Schwefeleisen allein würde sich damit in Schwefelquecksilber, Cyanwasserstoff und Eisenoxydul umsetzen. Eine Beimischung von Eisenoxydulhydrat zu dem magnesiahaltigen hydratischen Schwefeleisen macht letzteres endlich auch zu einem die Giftigkeit der giftigen Cyanverbindungen auf-

Ist ein treffliches Mittel gegen Metallgifte

und in Verbindung mit Magnesia auch gegen Cyangifte.

hebenden Mittel, und somit zu einem ziemlich allgemeinen chemischen Gegengift.

Man erhält diese letztere Mischung, *Oxysulfuretum Ferri c. Magnesia,* wenn man das nach obiger Vorschrift bereitete breiige hydratische Schwefeleisen mit einem ähnlichen breiigen Gemenge aus Eisenoxydulhydrat und Magnesia vermischt, wie man solches durch Zusammengiessen einer verdünnten Lösung von 6 Th. krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul mit 2 Th. in Wasser zerrührter gebrannter Magnesia, Absetzenlassen und Abgiessen der klaren Flüssigkeit gewinnt. *Oxysulfuretum Ferri c. Magnesia.*

40. Zink.

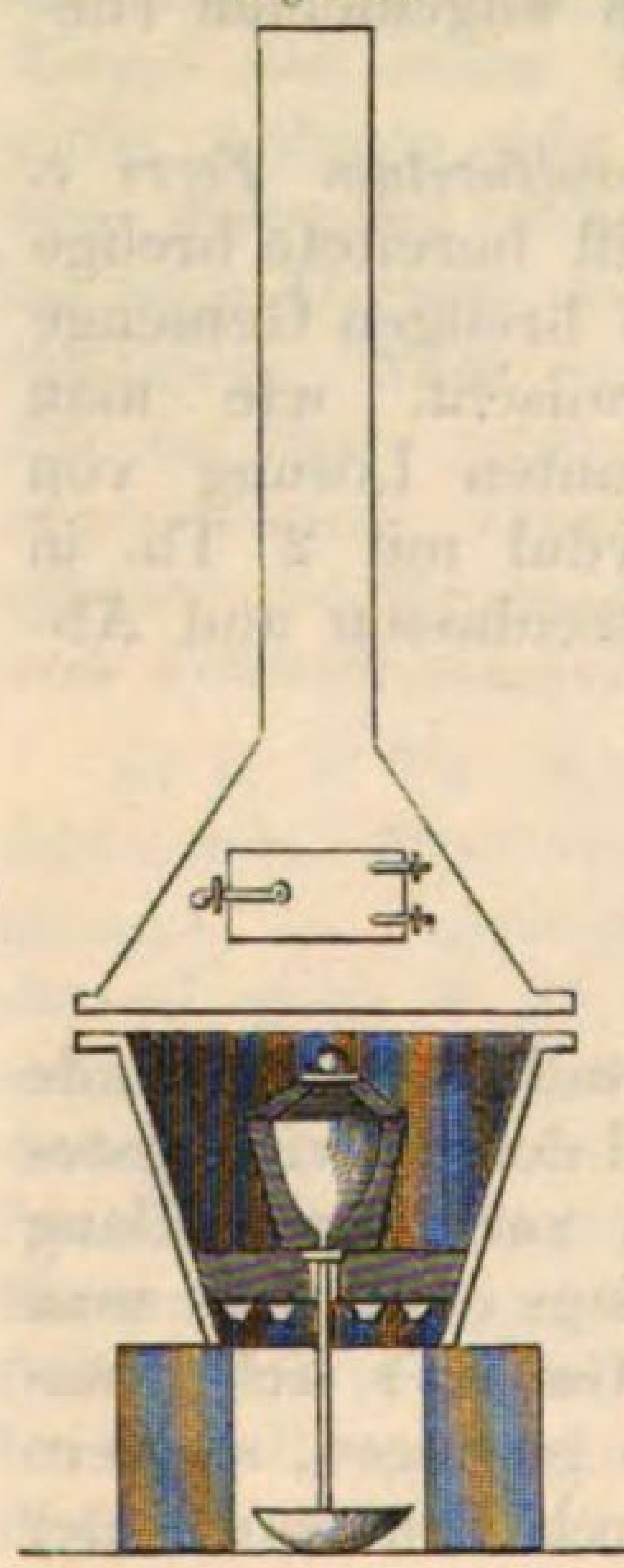
Zn = 32,5.

§ 374. Das **Zink** (**Spiauter**) ist im metallischen Zustande erst seit dem 15. Jahrhundert bekannt, obwohl dessen wichtigstes Erz, der **Galmei**, schon in frühesten Zeiten zur Verwandlung des Kupfers in Messing benutzt wurde, allerdings ohne dass man wusste, worauf hierbei die Wirksamkeit des Galmei's sich gründete. Das Zink kommt in der Natur niemals gediegen, sondern stets nur vererzt vor, und zwar entweder durch Sauerstoff oder durch Schwefel. Das wichtigste Sauerstoffzinkerz ist, wie schon erwähnt, der Galmei (*Lapis Calaminaris*), ein Gemeng aus kohlensaurem Zinkoxyd (Zinkspath, edler Galmei) und theils wasserhaltigem, theils wasserfreiem kieselsauren Zinkoxyd (Kieselzinkerz) mit mehr oder weniger mangan- und eisenschüssigem Ganggesteine, welches die mehrentheils gelbliche und röthliche Farbe bedingt. Das geschwefelte Zinkerz führt den Namen **Blende** oder **Zinkblende**. Behufs der Gewinnung metallischen Zinks werden der Galmei und die Blende zunächst einem Röstprocess unterworfen, wodurch das erstere Erz entwässert und entkohlensauert, das letztere unter Austreibung des Schwefels als schwefelige Säure zu Zinkoxyd oxydirt wird. Die gerösteten Erze werden dann mit Kohle gemengt in grossen irdenen Muffeln (schlesisches Verfahren, aufsteigende Destillation), Tiegeln (englisches Verfahren, absteigende Destillation) oder horizontalen Cylindern (belgisches Verfahren, seitliche Destillation) erhitzt, wobei das Oxyd reducirt wird und das Metall abdestillirt. **Vorkommen und Gewinnung des Zinks.**

Das im Handel vorkommende Zink ist gewöhnlich durch Blei und Cadmium, nicht selten auch durch Arsen, welche gleichzeitig mit dem Zink verdampfen, und durch Eisen, von dem Umschmelzen in eisernen Kesseln herrührend, verunreinigt, wie man sich leicht bei der Behandlung desselben mit mässig verdünnter Chlorwasserstoffsäure überzeugen kann, indem hierbei beim Vorhandensein von Arsen ein arsenhaltiges Wasserstoffgas sich entwickelt, bei Vorhandensein von Blei und Cadmium ein schwarzes Pulver zurückbleibt und bei Vorhandensein von Eisen eine Flüs- **Das Zink des Handels ist nicht rein.**

Reinigung des Zinks.

Fig. 103.



keit gewonnen wird, die nach vorherigem Zusatz von etwas Salpetersäure und Verdunsten bis zur Trockne beim Wiederauflösen in Wasser ein rostfarbenes Präcipitat absetzt. Vollkommen chemisch-reines Zink gewinnt man nur durch Erhitzen von reinem Zinkoxyd mit Kohle in einem Tiegel, dessen Boden mit einem bis unter den Deckel reichenden irdenen Abzugsrohr versehen ist (Fig. 103).

Eigenschaften des Zinks.

Das metallische Zink ist bläulich-grauweiss, von strahlig-blätterigem Gefüge, einem spec. Gew. = 6,8—7,2, beim Erwärmen sich stärker als irgend ein anderes Metall ausdehnend, nämlich um $^1/_{322}$ zwischen 0° und 100° C., bei gewöhnlicher Temperatur wenig biegsam, brüchig, bei 120—150° dehnbar, walzbar und zu Draht ziehbar, bei + 200° wieder so spröde, dass es in einem Mörser, welcher diese Temperatur besitzt, zu Pulver zerstossen werden kann; bei + 400° wird es flüssig und verwandelt sich endlich in schwacher Weissglühhitze in Dämpfe, welche in Berührung mit der Luft Feuer fangen und mit blendender, bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd (Zinkblumen) verbrennen. In feuchter Luft überzieht sich das Zink mit einem weissen Häutchen von gewässertem kohlensauren Zinkoxyd, welches an das Metall festhaftet und es vor weiterer Oxydation schützt. Es zersetzt nicht das reine Wasser, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Siedhitze, wohl aber in der Glühhitze und bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Säure oder eines Alkali's, unter Auftreten von Wasserstoffgas. Es fällt die meisten Metalle (nicht Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt) aus ihren Auflösungen in Säuren metallisch nieder, sich ihres Sauerstoffs und der Säure bemächtigend.

Zinksalze.

§ 375. In allen gewonnenen Lösungen des Zinks in Sauerstoffsäuren oder Alkalien ist das Zink als Zinkoxyd, ZnO, enthalten. Dieses, die einzige basische Oxydationsstufe des Zinks, ist die Grundlage der Zinksauerstoffsalze, denen ähnlich die Zinkhaloidsalze sich verhalten. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, werden in der Hitze zersetzt, wenn die Säure flüchtig oder zersetzbar ist; am schwierigsten zersetzbar ist das schwefelsaure Salz. Mit Soda gemengt und auf der Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, wird das abgeschiedene Zinkoxyd reducirt, das reducirte Metall aber nicht wahrgenommen, sondern unmittelbar verdampft und von Neuem oxydirt, so dass die Kohle mit einem Anfluge von Zinkoxyd sich

beschlägt, welcher, so lange er warm ist, gelblich, nach dem Erkalten aber weiss erscheint. Richtet man auf diesen Beschlag die Spitze der äusseren Flamme, so bleibt er, wenn aber die innere Flamme auf denselben geführt wird, so verschwindet er an den Stellen völlig, wo die reducirende Flamme damit in Berührung gekommen ist. Hat man die Stelle, wo der Beschlag sich absetzt, vorher mit Kobaltlösung bestrichen, so erscheint der Beschlag dann grün. Die Zinksalze sind in Wasser löslich (das schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure und die Haloidsalze), oder nicht (das kohlensaure, phosphorsaure, weinsteinsaure, kleesaure u. s. w., ferner das Cyanzink); sie wirken brechenerregend. Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Zinksalze reagirt sauer, schmeckt zusammenziehend, ekelerregend, wird durch Schwefelwasserstoff weiss gefällt (hydratisches Schwefelzink), aber nur unvollständig, ausser wenn die Säure eine schwache organische, z. B. Essigsäure, Milchsäure, ist (Unterschied von den Alkalien, alkalischen und eigentlichen Erden); bei vorgängigem Zusatz einer Mineralsäure entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag (Unterschied vom Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen); sie wird ferner gefällt durch säurefreies und kohlensaures Ammoniumoyyd, säurefreies Kali und Natron. Die Niederschläge sind in Ueberschuss des einen und des andern Fällungsmittels löslich (Unterschied vom Eisenoxyd); Schwefelwasserstoff fällt die alkalische Lösung weiss und vollständig, was für Zink specifisch charakteristisch ist, da alle übrigen unter gleichen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran) anders als weiss gefällt werden. Wird zu einer alkalischen Zinkoxydlösung Blausäure bis zum Vorwalten des Geruchs zugefügt, so enthält die Flüssigkeit nun ein Cyan-Zink-Alkalimetall, worauf Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht mehr reagiren.

Verhalten der Zinksalze gegen Reagentien.

Blutlaugensalz fällt die wässerige Lösung der Zinksalze ebenfalls weiss. Der Niederschlag ist eine Doppelverbindung von Zinkeisencyanür mit Kaliumeisencyanür (*Zinco-Kalium ferro-cyanatum*, *Zincum hydro-cyanatum Hufelandi*) und, weil durch Säuren sehr schwierig zersetzbar, nicht giftig, was jedoch mit dem durch Säure sehr leicht zersetzbaren Cyanzink (*Zincum cyanatum, Cyanetum zincicum, Zincum hydro-cyanatum sine ferro*) in hohem Grade der Fall ist, welches man durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd erhält (vgl. S. 560).

Quantitative Bestimmung des Zinks.

Die in Wasser unlöslichen Zinksalze sind in freier Säure und säurefreien Alkalien löslich, die letztere Lösung wird ebenfalls durch Schwefelwasserstoff weiss und zwar vollständig gefällt. Die quantitative Bestimmung des Zinks geschieht stets in der Form von Zinkoxyd, $ZnO = 40{,}5$, dessen Gewicht durch 1,246 dividirt als Quotienten die entsprechende Menge metallischen Zinks giebt.

Nachstehende zinkhaltige Präparate werden in der Heilkunde angewandt:

1. Zinkoxyd.

$ZnO = 40{,}5$.

(*Oxydum zincicum, Zincum oxydatum.*)

§ 376. Das ehemals unter dem Namen Zinkblumen, *Flores Zinci*, als Arzneimittel angewandte Zinkoxyd wurde auf trockenem Wege gewonnen, daher auch das übliche Synonym *Zincum oxydatum via sicca paratum*. Dieses Zinkoxyd wird gegenwärtig behufs der Verwendung in der Industrie in sehr grossem Maassstabe dargestellt und kommt in ausgezeichneter Reinheit unter dem Namen Zinkweiss im Handel vor, wie man leicht durch eine nähere Prüfung ermitteln kann (vergl. unten). Die Pharmakopöen schreiben zur arzneilichen Anwendung mehrentheils das auf nassem Wege durch Fällung gewonnene Zinkoxyd vor, es dürfte jedoch, abgesehen davon, dass die Erfahrungen in pharmakodynamischer Beziehung zunächst mit dem auf trockenem Wege gewonnenen Präparate gemacht worden sind, wie schon aus dem in den älteren medicinischen Schriften vorzugsweise üblichen Namen *Flores Zinci* hervorgeht, keines der beiden Präparate bei gleicher Reinheit einen Vorzug vor dem andern haben, denn beide sind auch in schwachen Säuren gleich leicht löslich. Zur Bereitung des Zinkoxyds auf nassem Wege wird gewöhnlich die Anwendung von schwefelsaurem Zinkoxyd vorgeschrieben; ich gebe jedoch dem Chlorzink den Vorzug, weil dessen Reindarstellung mit weit weniger Umständlichkeit verknüpft ist, als die des schwefelsauren Salzes. Auf die Eigenschaften des Präparats ist es ohne Einfluss, welches von beiden Materialien benutzt worden ist. Man verfährt dabei folgendermaassen:

Zinkweiss.

Zinkoxyd auf nassem Wege.

Man bereitet sich nach der im § 382 beschriebenen Weise eine Auflösung von reinem Chlorzink in 5 Th. Wasser und giesst dieselbe in einem dünnen Strahle unter fortdauerndem starken Umrühren in eine siedendheisse Lösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in 10 Th. Wasser, bis die alkalische Reaction fast, aber nicht vollständig verschwunden ist (auf 1 Th. aufgelöstes metallisches Zink sind $4\frac{1}{2}$ Th. Natronsalz hinreichend). Das Gefäss, worin man die Operation ausführt, kann, bei Anwendung geringer Mengen von den Materialien, eine Porcellanschaale, bei grösseren Mengen, ein vollkommen blankgescheuerter eiserner Kessel sein, bei dessen Anwendung man besonders darauf zu achten hat, dass das kohlensaure Natron stets in Ueberschuss vorhanden sei und dass die Zinklösung immer in die Mitte der alkalischen Flüssigkeit gegossen werde. Unter Entweichen von Kohlensäure, daher man auch ein geräumiges Gefäss anwenden und das Zugiessen der Zinklösung sehr allmälig, besonders

gegen das Ende, geschehen muss, fällt eine der weissen Magnesia ähnlich zusammengesetzte Verbindung aus Zinkoxydhydrat und kohlensaurem Zinkoxyd ($3ZnO\,HO\,2ZnO\,CO^2$) nieder, während Chlornatrium in die Flüssigkeit übergeht. Das kohlensaure Natron muss etwas in Ueberschuss vorhanden sein, damit dem Niederschlag kein basisches Chlorzink sich beimische. Die siedend heisse Fällung ist nothwendig, damit der Niederschlag möglichst dicht ausfalle, wodurch das nachherige Aussüssen bedeutend erleichtert wird. Sobald die Fällung vollendet ist, giesst man den Inhalt der Schaale oder des Kessels in einen irdenen Topf von passender Grösse aus. Man lässt absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit mittelst einer Heberröhre ab, giesst den Rückstand auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, bringt ihn, nachdem alle Flüssigkeit gut abgeflossen, in den Topf zurück, übergiesst von Neuem mit kalkfreien Wasser, rührt mit einem hölzernem Stabe wohl um, lässt absetzen u. s. w. Man wiederholt diese Operation noch mehrmals, bis das Abfliessende durch Silberlösung nur noch sehr unbedeutend getrübt wird, worauf man den Niederschlag entweder behutsam auspresst oder auf unglasirten gebrannten Thonplatten ausbreitet und, gegen Staub geschützt, in dem Trockenschrank vollends trocken werden lässt. Den trockenen Niederschlag zerreibt man zu feinem Pulver, dieses dann mit Wasser zu einem feinen Schlamme, welchen man von Neuem mit heissem destillirten Wasser aussüsst, bis das abfliessende Wasser Silberlösung gar nicht mehr trübt, und lässt abermals trocken werden. Mit dem also gewonnenen basisch-kohlensauren Zinkoxyd (*Zincum hydrico-carbonicum*) wird nun ein hessischer Schmelztiegel oder ein unglasirter irdener Topf von nicht allzugrossem Umfange gefüllt, letzterer mit einem passenden Deckel bedeckt, in einem Windofen auf einen hohen Ziegelstein gestellt und allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Von Zeit zu Zeit nimmt man aus der Mitte des Tiegels eine kleine Probe heraus, zerrührt diese in einem Probirkelche mit etwas Wasser und fügt dann verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zu — sobald keine Luftentwickelung mehr wahrgenommen wird, ist die Operation vollendet. Man schüttet den Inhalt des Tiegels in eine bereitstehende erwärmte Porcellanschaale aus, füllt ihn von Neuem mit einer frischen Portion von dem ungeglühten Niederschlage und fährt so fort, bis Alles in kohlensäurefreies Zinkoxyd verwandelt ist, welches man in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Zinkoxyd auf nassem Wege.

Kohlensaures Zinkoxyd.

Das reine Zinkoxyd, gleichviel ob es auf trocknem oder auf nassem Wege bereitet worden, ist ein weisses, zartes, lockeres (das erstere ist gewöhnlich lockerer als das letztere), geschmack- und geruchloses Pulver, welches sich beim Erhitzen blass citronengelb färbt, nach dem Erkalten aber wieder weiss wird; zuweilen behält das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd nach

Eigenschaften des reinen Zinkoxyds.

dem Glühen einen Stich in's Gelbe, ohne darum verunreinigt zu sein. Es besteht in 100 Th. aus 80,26 Zink und 19,74 Sauerstoff, ist feuerbeständig, nicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, leicht löslich in kohlensäurefreien fixen Alkalien, in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, in Säuren, zieht an der Luft, obwohl sehr langsam, Kohlensäure an.

Erkennung und Prüfung des Zinkoxyds.

Man erkennt das Zinkoxyd als solches an seinem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle. Für sich erhitzt, schmilzt es nicht, leuchtet stark beim Glühen, wird gelb, nach dem Erkalten wieder weiss, und setzt im Reductionsfeuer rundumher auf der Kohle einen weissen Anflug ab. Mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet und erhitzt, nimmt es eine schöne grüne Farbe an (eine Verbindung aus Zinkoxyd und Kobaltoxyd, welche unter dem Namen Zinkgrün, Rinnmann's Grün vorkommt).

Um die Reinheit zu ermitteln,

a) kocht man in einem Kochfläschchen oder Porcellanpfännchen 25—30 Gr. mit destillirtem Wasser aus, filtrirt etwas ab und lässt etwas von dem Filtrat auf einem blanken Platinblech verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls ist es nicht gut ausgesüsst; zwei andere kleine Portionen von dem Filtrate macht man mit etwas reiner Salpetersäure sauer und prüft mit aufgelöstem salpetersauren Baryt auf Schwefelsäure und mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd auf Salzsäure;

b) man fügt zu dem Rücksand in dem Kochfläschchen 3—4 Drachmen reinen conc. Essig — es darf kein Aufbrausen eintreten, welches auf unvollständige Entkohlensäuerung hinweisen würde, und es muss nach einigem Schütteln und Erwärmen eine vollständige Lösung eintreten. Auf trockenem Wege bereitetes Zinkoxyd hinterlässt zuweilen eine geringe Menge eines grauen Rückstands, welcher fein zertheiltes metallisches Zink ist und von Salzsäure sofort gelöst wird;

c) wird ein Theil der essigsauren Lösung mit Aetzammoniak im Uebermaass, darauf mit kohlensaurem Ammoniak versetzt — es darf in beiden Fällen keine Trübung eintreten, welche auf Thonerde oder Kalk hindeuten würde. Die klar gebliebene Mischung darf endlich auch bei Zusatz von phosphorsaurem Natron keine Fällung erleiden, oder, wenn solche eintritt, so muss sie sowohl durch zugesetztes ätzendes als auch kohlensaures Ammoniak sofort wieder verschwinden, gegenfalls würde Talkerde vorhanden sein;

d) wird der übrige grössere Theil von der essigsauren Lösung mit reiner Salzsäure versetzt und darauf gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt — es muss Alles klar bleiben. Eine farbige Trübung würde die Anwesenheit fremder, durch Schwefelwasserstoff aus mineralsaurer Lösung fällbarer Metalle zu erkennen geben.

§ 377. Unter den Namen *Tutia*, *Nihilum album*, *Pompholix* kommen im Handel Substanzen vor, welche, wenn ächt, mehr oder weniger unreines Zinkoxyd sind, als Nebenproducte bei der metallurgischen Bearbeitung der Zinkerze, oder bei der Messingbereitung gewonnen, und vom gemeinen Mann als Augenheilmittel angewandt werden. Dasselbe ist auch mit dem unter dem Namen *Lapis Calaminaris* in den Apotheken vorkommenden Galmei der Fall. Sehr oft sind aber die in den Droguerie- und Materialhandlungen unter obigem Namen vorkommenden Substanzen alles andere, nur keine zinkischen Producte. Man kann dieses sowohl vor dem Löthrohre (*a*), als auch auf nassem Wege (*b*) ermitteln. Anderweitige als Arzneimittel angewandte zinkische Producte und deren Prüfung.

a) Man mischt etwas von dem fraglichen Körper mit Soda und erhitzt die Probe auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme — bei Anwesenheit von Zink bedeckt sich die Kohle um die Probe herum mit einem Beschlage, welcher heiss gelb, nach dem Erkalten weiss erscheint;

b) man zerreibt etwas von dem fraglichen Körper sehr fein, übergiesst dann in einem Kölbchen mit einer Mischung aus verdünntem Salmiakgeist und aufgelöstem kohlensauren Ammoniak, erwärmt, filtrirt und setzt zu dem Filtrate etwas Schwefelammonium — bei Anwesenheit von Zink entsteht ein weisser Niederschlag.

2. Schwefelsaures Zinkoxyd.

$ZnO\,SO^3, HO, 6HO = 143{,}52.$

(Zinkvitriol, *Zincum oxydato-sulfuricum*, *Sulfas zincicus*, *Vitriolum album s. Zinci.*)

§ 378. Man verdünnt in einem irdenen oder porcellanenen Gefässe 3 Th. englische Schwefelsäure mit 15—18 Th. Wasser, setzt dazu 2 Th. oder mehr metallisches Zink in ganzen Stücken und lässt das Ganze zunächst unter freiem Himmel und, wenn die erste heftige Einwirkung nachgelassen, in der Wärme durch 24—36 Stunden in wechselseitiger Berührung. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit filtrirt, das rückständige Zink mit etwas Wasser abgespült und mit diesem Wasser das Filter ausgesüsst. Die Lösung enthält nun ausser Zinkoxyd auch eine geringe Menge Eisenoxydul, von dem selten fehlenden Eisengehalt des Zinks herrührend, in Auflösung, welches letztere nur nach vorgängiger Ueberführung in Eisenoxyd entfernt werden kann. Die übrigen in dem metallischen Zink enthalten gewesenen fremden Metalle, so Kupfer, Blei und Cadmium, sind in Gestalt schwarzer Flocken ungelöst geblieben. Die Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Zinkvitriol.

a) Man setzt zu der Auflösung auf jedes Pfund aufgelösten Zinks 1 Unze Salpetersäure, lässt in einer Porcellanschaale verdunsten, wobei zuletzt, wenn die Ausscheidung von Salz beginnt,

Darstellung von reinem schwefelsauren Zinkoxyd

fortdauernd umgerührt werden muss, um das feste Ansetzen von wasserärmerem Salz zu verhindern, schüttet die trockene Masse in einen unglasirten Topf und erhitzt Anfangs gelinde, dann allmälig stärker bis zum schwachen Glühen. Man lässt erkalten, zerstösst die Masse in einem Porcellanmörser zu grobem Pulver, behandelt dieses in der Wärme mit der zehnfachen Menge Wasser, filtrirt, wobei das Eisenoxyd nebst etwas basischem Salz ungelöst zurückbleibt, fügt zu dem Filtrat auf 1 Pfund aufgelösten wasserfreien Salzes $^1/_2$ Unze Schwefelsäure, lässt verdunsten und krystallisiren.

mittelst Chlors,

b) Man giesst die filtrirte eisenoxydulhaltige Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds in einen geräumigen Digerirkolben, welcher von der Flüssigkeit nur etwa bis zur Hälfte angefüllt wird, und lässt Chlorgas durch ein bis auf den Boden reichendes Gasleitungsrohr darin einströmen, bis auch der leere Theil des Gefässes damit angefüllt ist. Man nimmt hierauf letzteres hinweg, verschliesst es und stellt es unter öfterem Umschütteln durch 12 Stunden bei Seite. Das Chlorgas entwickelt man zu diesem Behufe am zweckmässigsten durch Behandlung von chromsaurem Kali mit roher Salzsäure (vgl. S. 115). Wenn nach Verlauf von 12 Stunden beim Oeffnen des Gefässes der Geruch nach Chlor sich kund giebt, so kann man sicher sein, dass alles Eisen in Oxyd und Chlorid übergeführt ist. Man giesst nun mit Wasser zu einer dünnen Milch zerrührtes Zinkoxyd, wozu unbedenklich auf trockenem Wege bereitetes genommen werden kann, in die Flasche, bis es beim Umschütteln nicht mehr vollständig aufgelöst wird, stellt das Gemisch unter zuweiligem Umschütteln eine Zeit lang bei Seite, filtrirt dann eine kleine Probe ab und prüft, ob Schwefelwasserstoff darin eine rein weisse Trübung veranlasst. Ist dieses der Fall, so wird das Gemisch filtrirt, zu dem Filtrate etwas Schwefelsäure zugefügt, dann verdunstet und krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge enthält etwas Chlorzink, und auch die Krystalle liefern eine Auflösung, welche durch Silberlösung schwach opalisirend wird. Bei der grossen Löslichkeit des schwefelsauren Zinks ist aber ein Abspülen der Krystalle mit Wasser nicht räthlich.

mittelst Chromsäure.

c) Man giesst die eisenoxydulhaltige Lösung des schwefelsauren Zinks in eine Porcellanschaale, setzt diese in das Sandbad und erwärmt den Inhalt bis nahe zum Sieden. In die heisse Flüssigkeit tröpfelt man nun unter Umrühren aufgelöstes zweifachchromsaures Kali behutsam zu. Die Flüssigkeit nimmt alsbald eine grünliche Farbe an, indem das Eisenoxydul auf Kosten der Chromsäure zu Eisenoxyd, letztere aber zu Chromoxyd wird, welches eben die grüne Farbe bedingt. Man fährt mit dem Zutröpfeln des chromsauren Kali's fort, bis die grünliche Farbe missfarbig zu werden beginnt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so setzt man mit Wasser zu einer Milch zerrührtes Zinkoxyd zu,

bis ein dauernder rostfarbener Niederschlag sich einstellt. Man filtrirt eine Probe ab und prüft, ob Schwefelwasserstoff einen rein weissen Niederschlag veranlasst. Ist dies der Fall, so ist alles Eisenoxyd und mit diesem auch das Chromoxyd niedergeschlagen und die Flüssigkeit kann abfiltrirt werden. Sollte aber der durch Schwefelwasserstoff veranlasste Niederschlag noch nicht rein weiss erscheinen, so muss noch etwas Zinkoxyd zugefügt werden. Etwas zu viel Zinkoxyd ist ohne Nachtheil. Ein zu grosser Zusatz von chromsaurem Kali würde aber bewirken, dass die filtrirte Flüssigkeit durch Chromsäuregehalt gelb gefärbt erscheint, was sich übrigens bei einiger Aufmerksamkeit sehr leicht vermeiden lässt. Wäre aber ein solches Uebermaass von Chromsäure vorhanden, so bringt man das gelbgefärbte Filtrat in die Porcellanschaale zurück, erwärmt von Neuem, setzt unter Umrühren flüssige schwefelige Säure zu, bis die Flüssigkeit darnach riecht, und fügt dann von Neuem etwas mit Wasser zu einer Milch zerrührtes Zinkoxyd zu, wodurch das aus der Chromsäure durch Wirkung der schwefeligen Säure entstandene Chromoxyd gefällt wird. Man filtrirt abermals, setzt zu dem Filtrate, welches wegen des Uebermaasses an Zinkoxyd schwach opalisirt, etwas Schwefelsäure zu, verdunstet und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abtropfen gelassen und dann auf Fliesspapier ausgebreitet in mässig warmer Luft getrocknet. — Diese letztere Reinigungsmethode des schwefelsauren Zinkoxyds hat vor der unter *a* beschriebenen den Vorzug der leichtern und schnellern Ausführbarkeit und vor der mit Chlor den Vorzug, dass nichts Fremdes in der Flüssigkeit zurückbleibt, die äusserst geringe Menge Kali etwa abgerechnet.

Darstellung von reinem schwefelsauren Zinkoxyd.

Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Wasser, wovon 1 Aeq. salinisches Wasser ist, ganz so wie bei der schwefelsauren Magnesia. Erfolgt die Krystallisation langsam durch freiwilliges Verdunsten der Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur, so bilden sich grosse Krystalle, welche gerade rhombische Säulen (2gliedrig) sind; erfolgt aber die Krystallisation aus einer heiss concentrirten Lösung durch Abkühlen, so erhält man kleine nadelförmige Krystalle, welche im Aeussern ganz dem im Handel vorkommenden Bittersalze gleichen, mit welchem überhaupt das schwefelsaure Zinkoxyd isomorph ist. Die Krystalle enthalten in 100 Th. 28,24 Zinkoxyd, 27,87 Schwefelsäure und 43,89 Wasser, wovon $^6/_7$ schon unterhalb 100° entweichen; zur Austreibung des salinischen Wassers ist eine viel höhere Erhitzung nothwendig. In starker Glühhitze wird auch die Schwefelsäure ausgetrieben, und zwar zum grössten Theil in Form von schwefeliger Säure und Sauerstoffgas. Das krystallisirte Salz ist in weniger als seinem gleichen Gewichte Wasser von 10° C., noch viel reichlicher in heissem Wasser lös-

Dessen Eigenschaften.

lich, starker Weingeist nimmt nur Spuren davon auf. Die wässerige Lösung röthet Lackmus, schmeckt widerlich und verhält sich gegen Reagentien, wie S. 107 und 549 von den schwefelsauren und den Zinkoxydsalzen im Allgemeinen angeführt ist.

Erkennung und Prüfung des schwefelsauren Zinkoxyds.

Man erkennt das schwefelsaure Zinkoxyd als solches am leichtesten vor dem Löthrohre auf der Kohle: es schmilzt Anfangs im Krystallwasser, wird dann wieder fest, entwickelt schwefelige Säure, welche am Geruche erkennbar ist, wird unter starkem phosphorischen Leuchten blass citrongelb und nach dem Erkalten wieder weiss. Mit Kobaltsolution befeuchtet und dann erhitzt, wird es grün gefärbt. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Auflöslichkeit in destillirtem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, durch Gallustinctur nicht gefärbt wird, nach vorgängigem Zusatz von Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleidet und worin nach geschehener Verdünnung mit Wasser Aetzkalilösung und ebenso eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak weisse Niederschläge veranlassen, welche in einem Ueberschuss des einen wie des anderen Fällungsmittels vollständig löslich sein müssen — ein weisser flockiger Rückstand bei Anwendung des ersteren Fällungsmittels würde auf Magnesia, ein gelatinöser Rückstand bei dem zweiten auf Thonerde deuten. Endlich darf die ammoniakalische Lösung bei Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder einer geringen Menge Schwefelammonium nur rein weiss getrübt werden — eine schmutzige weisse Fällung würde in der Anwesenheit von Eisen ihren Grund haben.

Weisser Vitriol.

§ 379. Unter den Namen weisser Vitriol, Gallitzenstein, Kupferrauch wird schwefelsaures Zinkoxyd behufs der Anwendung in der Technik und als äusseres Mittel in der Veterinärpraxis in den Handel gebracht, welches mehrentheils durch Auslaugen der an der Luft bei niederer Hitze gerösteten Zinkblende (natürliches Schwefelzink), Eindampfen der Flüssigkeit in bleiernen Pfannen, Krystallisirenlassen, Schmelzen der Krystalle in kupfernen Kesseln und Ausgiessen in Formen, worin die Masse erstarrt, gewonnen wird. Dieses rohe schwefelsaure Zinkoxyd ist stets durch Eisen, Kupfer, Mangan, Kadmium, Kalk und Magnesia mehr oder weniger verunreinigt, es giebt daher mit Wasser keine klare Lösung, diese wird nach dem Filtriren durch Gallustinctur mehr oder weniger dunkel gefärbt, durch Schwefelwasserstoff nach vorgängigem Zusatz von Salzsäure mehr oder weniger farbig, durch verdünnte Aetzkalilösung dauernd getrübt. Vor dem Löthrohre auf der Kohle verhält es sich dem reinen Salze ähnlich, kann also seiner Wesenheit nach ebenfalls am schnellsten auf diese Weise erkannt werden; aber auch auf nassem Wege ist es rücksichtlich seiner Hauptbestandtheile (Zinkoxyd und

Schwefelsäure) leicht zu erkennen. Man löst zu diesem Behufe 1—2 Gran in etwas erwärmter, verdünnter, schwefelsäurefreier Kalilauge, filtrirt, theilt das Filtrat in zwei Theile, versetzt den einen mit Schwefelwasserstoffwasser, den anderen nach vorgängiger Ansäuerung mit Salzsäure mit aufgelöstem Chlorbaryum. In beiden Fällen wird ein weisser Niederschlag entstehen; der erstere ist Schwefelzink, der letztere schwefelsaurer Baryt. Erkennung des Zinkvitriols.

3. Essigsaures Zinkoxyd.

ZnO AcO³3HO = 118,5.

(*Zincum aceticum, Acetas zincicus.*)

§ 380. Fünf Theile auf trockenem Wege gewonnenes Zinkoxyd werden in einer Porcellanschaale mit 20 Th. concentrirtem Essig übergossen, eine Zeitlang in gelinder Wärme digerirt, die Flüssigkeit dann filtrirt und durch Verdunsten im Sandbade concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in niedrigen schiefen rhombischen Säulen (2- und 1gliedrig), oder in feinen biegsamen blätterigen oder schuppenförmigen Krystallen, welche in 100 Th. 33,90 Zinkoxyd, 43,22 Essigsäure und 22,88 Wasser enthalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, die Lösung wird durch Gallustinctur (*Zincum tannicum*) und vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt. Essigsaures Zinkoxyd.

Man erkennt das essigsaure Zink an dem Verhalten beim Erhitzen und fortgesetzten Glühen in der Löthrohrflamme auf der Kohle — es schmilzt, giebt Essigsäuredämpfe aus und hinterlässt endlich Zinkoxyd, welches heiss gelb, nach dem Erkalten mehr oder weniger rein weiss erscheint. — Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen kohlensaures Ammoniak und gegen Schwefelwasserstoffwasser — das erste Reagens erzeugt einen weissen, im Ueberschuss desselben vollständig löslichen Niederschlag; das zweite verursacht einen rein weissen, aber dauernden Niederschlag.

4. Baldriansaures Zinkoxyd.

ZnO VlO³ = 135,5.

(*Zincum valerianicum, Valerianas zincicus.*)

§ 381. Zu 12 Th. dreifach-gewässerter Baldriansäure wird von einer concentrirten Lösung von reinem kohlensauren Natron soviel zugefügt, als zur Neutralisation der Säure erforderlich (man wird etwa 14½ Th. krystallisirtes Salz bedürfen). Andrerseits werden 12 Th. krystallisirtes essigsaures Zink in der dreifachen Menge Wassers gelöst und nun beide Lösungen rasch zusammengegossen und das Gemisch mit einem Glassstabe wohl umgerührt. Nach 12 Stunden wird die krystallinische breiige Masse auf ein weisses leinenes Seihetuch gegossen, abfliessen gelassen, dann Baldriansaures Zinkoxyd.

ausgepresst und der zerbröckelte Pressrückstand bei gelinder Wärme getrocknet.

Baldriansaures Zinkoxyd. Das also gewonnene baldriansaure Zinkoxyd, nahe ebensoviel als das verbrauchte essigsaure Zinkoxyd betragend, stellt, zerrieben, ein weisses, schuppig-krystallinisches Pulver dar von schrumpfend süsslichem Geschmacke, nach Baldriansäure riechend, in 160 Th. kaltem Wasser löslich, reichlicher in Weingeist. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Man erkennt das baldriansaure Zinkoxyd am Geruche, der Löslichkeit in Aetzammoniak, dem in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser verursachten weissen Niederschlage, endlich an der Löslichkeit in Salzsäure unter Ausscheidung von öliger Baldriansäure. Das im Handel vorkommende Präparat soll nicht selten mit dem sehr ähnlichen buttersauren Zinkoxyd vermengt sein, welches allerdings mit dem baldriansauren Salze die grösste Aehnlichkeit hat.

5. Chlorzink.

$ZnCl = 68$.

(Zinkchlorid, *Chloretum zincicum, Zincum chloratum s. muriaticum.*)

Chlorzink. § 382. Man übergiesst in einer Porcellanschaale 1 Th. Zink in groben Stücken mit 3—4 Th. officineller reiner Salzsäure, lässt beide Stoffe zunächst unter freiem Himmel, dann in der Wärme auf einander einwirken, verdünnt, sobald keine Einwirkung mehr stattfindet, die Lösung mit doppelt soviel Wasser, filtrirt durch weisses Fliesspapier und spült zuletzt das rückständige Zink (denn dieses muss immer in Ueberschuss vorhanden sein, um den Uebergang von Blei, Kadmium und Kupfer in die Lösung zu verhindern) mit etwas Wasser ab. Um die also gewonnene Chlorzinklösung von einer geringen Menge Eisenchlorür, vom Eisengehalt des Zinks herrührend, zu reinigen, kann man zwei Wege einschlagen.

a) Man giesst das Filtrat in eine Porcellanschaale, fügt dazu auf jedes Pfund aufgelösten Zinks 1 Unze concentrirte Salpetersäure und lässt die Mischung im Sandbade soweit verdunsten, wobei gegen das Ende fortdauernd mit einem Porcellanspatel umgerührt wird, bis ein herausgenommener Tropfen auf kaltes Porcellan getröpfelt sogleich fest erstarrt. Man lässt unter Umrühren erkalten und nimmt dann die Masse mit der zehnfachen Menge von aufgelöstem Zink an Wasser auf. Hierbei scheidet sich, weil während des Verdampfens etwas Salzsäure entwichen ist, basisches Chlorzink aus und gleichzeitig mit diesem auch Eisenoxyd ab. Sollte dieses nicht vollständig vor sich gehen, so kann es dadurch beschleunigt werden, dass man etwas mit Wasser zu einer Milch zerrührtes Zinkoxyd, wozu unbedenklich auf trocknem Wege bereitetes genommen werden kann, zusetzt, bis ein Theil davon ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung wird nun aber-

mals filtrirt, der Rückstand im Filter mit etwas Wasser ausgesüsst und das Filtrat soweit verdunstet, bis etwas davon auf kaltem Porcellan sogleich zu einer festen, vollkommen trockenen Masse erstarrt. Man entfernt nun die Schaale vom Feuer, rührt den Inhalt kalt und füllt die trockene bröckliche Masse sogleich in Gläser, welche dann luftdicht verschlossen werden. — Das also gewonnene Chlorzink kann leicht eine kleine Spur Salpetersäure zurückhalten, welche jedoch in den meisten Fällen ohne Nachtheil ist. **Darstellung von reinem Chlorzink.**

b) Man giesst die eisenhaltige Chlorzinklösung in einen Kolben, welcher davon nur zur Hälfte angefüllt wird, und leitet Chlorgas ein, bis auch der leere Theil des Kolbens damit angefüllt ist, verschliesst dann den Kolben und stellt unter zuweiligem Schütteln denselben durch einige Stunden bei Seite. Wenn nach Verlauf dieser Zeit durch den Geruch freies Chlor in dem Kolben sich wahrnehmen lässt, so war letzteres sicher in Ueberschuss vorhanden, und die Flüssigkeit enthält nun kein Eisenchlorür mehr, sondern nur Eisenchlorid. Man giesst mit Wasser zu einer Milch zerrührtes Zinkoxyd hinein, bis nach längerem Schütteln ein Theil desselben ungelöst zurückbleibt, verdünnt dann die Mischung mit soviel Wasser als erforderlich, damit das Gewicht des Ganzen das Zehnfache vom aufgelösten Zink betrage, lässt absetzen, filtrirt und süsst den Rückstand im Filter mit destillirtem Wasser aus. Vor dem Filtriren des Ganzen kann man sich auch, der Sicherheit wegen, zunächst durch einen vorläufigen Versuch von der vollständigen Ausfällung des Eisens überzeugen, indem man zu diesem Behufe eine kleine Probe abfiltrirt und das Filtrat mit vielem Schwefelwasserstoffwasser und einigen Tropfen Salmiakgeist versetzt — der Niederschlag muss rein weiss sein. — Mit dem gesammten Filtrat wird nun wie im Vorhergehenden verfahren.

Dessen Eigenschaften. Das also gewonnene Chlorzink ist ein blendend weisses bröckliches Pulver, welches an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht, daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss; es schmilzt in der Hitze und lässt sich überdestilliren, enthält in 100 Th. 47,8 Zink und 52,2 Chlor, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösung, gewöhnlich durch Ausscheidung von basischem Chlorzink getrübt, röthet Lackmus, schmeckt stark zusammenziehend, wirkt ätzend.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Chlorzink an seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle oder Platinblech — es schmilzt und verdampft in dicken weissen Dämpfen mit Zurücklassung eines geringen, in der Hitze gelb erscheinenden Ueberzugs. — Seine Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit und in Aetzkalilauge und an der rein weissen Trübung beim Vermischen der einen oder der anderen alkalischen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser.

Cyan und Zink.

Mit dem an und für sich falschen Namen blausaures Zink, *Zincum borussicum s. hydrocyanicum*, hat man sowohl das Cyanzink, als auch das Zink-Eisencyanür bezeichnet, zwei sowohl in der Zusammensetzung als auch in Betreff ihres pharmakodynamischen Verhaltens ganz verschiedene Körper.

a) Cyanzink.

ZnCy = 58,5.

(*Zincum cyanatum, Cyanetum zincicum.*)

Reines Cyanzink. § 383. Man löst 6 Th. krystallisirtes essigsaures Zinkoxyd in 60 Th. Wasser auf, oder man löst 2 Th. Zinkoxyd in der erforderlichen Menge concentrirten Essigs (wovon man 10—11 Th. bedürfen wird), filtrirt und versetzt die Auflösung mit soviel Wasser, als erforderlich ist, damit das Ganze 60 Th. betrage. In diese Flüssigkeit leitet man nun unter öfterem Umrühren das aus 8 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz mit Hilfe von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden, entwickelte Cyanwasserstoffgas ein. Das essigsaure Zinkoxyd wird zersetzt, es wird Wasser erzeugt, Essigsäure abgeschieden und Cyanzink in Gestalt eines weissen Pulvers niedergeschlagen, nämlich

$$ZnOAcO^3 + Aq + HCy = HO + AcO^3 + ZnCy + Aq.$$

Die mineralsauren Zinksalze werden durch Cyanwasserstoff nicht zersetzt, ausser nach vorgängigem Zusatze von essigsaurem Alkali, wodurch essigsaures Zinkoxyd gebildet wird. Der Niederschlag wird auf ein weisses leinenes Seihetuch gebracht, mit reinem Wasser ausgesüsst und auf unglasirten Thonplatten getrocknet; er wird etwas weniger als die Hälfte vom angewandten Zinksalz betragen. Es ist ein blendend weisses Pulver, in Wasser, Weingeist und schwachen Pflanzensäuren unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren unter Erzeugung von Cyanwasserstoff löslich; bildet mit Cyankalium eine leicht lösliche krystallisirbare Verbindung (KCy, ZnCy). Es wirkt sehr giftig, darf daher niemals dispensirt werden, wenn nicht ausdrücklich dem Namen die nähere Angabe *sine ferro* beigefügt ist.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Cyanzink als solches an der von Blausäureentwickelung begleiteten leichten Auflöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure zu einer Flüssigkeit, welche, erwärmt und dann mit einem Uebermaass von kohlensaurem Ammoniak versetzt, klar bleibt und durch nachherigen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser rein weiss gefällt wird. — Die Reinheit ergiebt sich aus diesem Verhalten, sowie ferner aus dem Nichtgefälltwerden der ammoniakalischen Auflösung durch phosphorsaures Natron.

b) Cyan-Eisen-Zink.

$2ZnCy, FeCy, 3HO$.

(Zink-Eisencyanür, *Ferro-Zincum cyanatum, Cyanetum ferroso-zincicum.*)

§ 384. Man löst 8½ Th. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd in der 10fachen Menge Wasser auf und giesst unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe eine in gleicher Weise bereitete Auflösung von 6 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz hinzu. Durch Wechselzersetzung entsteht schwefelsaures Kali und Zink-Eisencyanür, nämlich: Zinkeisencyanür.

$$2KCy, FeCy, 3HO + 2(ZnO\,SO^3\,7HO) = 2KO\,SO^3 + 2ZnCy, FeCy, 3HO.$$

Der Niederschlag wird auf ein leinenes Seihetuch gebracht, nach dem Abflusse der Flüssigkeit in dem Fällungsgefässe von Neuem mit destillirtem Wasser angerührt, auf das Seihetuch zurückgegeben und noch einige Male in gleicher Weise operirt, bis das Aussüsswasser bei der Prüfung mit Chlorbaryum nur noch eine unbedeutende Reaction zeigt. Der wohl abgeflossene Niederschlag wird hierauf auf unglasirten Thonplatten getrocknet und zerrieben. Es ist ein lockeres weisses Pulver, in Wasser, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, wirkt nicht giftig. Hat man, in umgekehrter Weise verfahrend, die Lösung des Zinksalzes in die Lösung des Blutlaugensalzes gegossen, so entsteht zunächst eine zweifache Doppelverbindung aus Zink-Eisencyanür mit Kalium-Eisencyanür,*) wovon stets mehr oder weniger auch dem ersteren Niederschlag beigemengt ist, daher auch das Präparat, wenn es auf einem Eisenblech verbrannt wird, eine alkalische Asche hinterlässt. — Das Zink-Eisencyanür soll immer dispensirt werden, wenn in ärztlichen Präscriptionen die Namen *Zincum cyanatum, borussicum, zooticum, hydrocyanatum* gebraucht werden, es sei denn, dass ausdrücklich die nähere Angabe *sine ferro* beigefügt sei.

Man erkennt das Zink-Eisencyanür und unterscheidet es leicht von dem Vorhergehenden an dem sehr abweichenden Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure, wovon es auch in der Wärme nur schwierig angegriffen wird. Auf dem Deckel eines Platintiegels bei Luftzutritt erhitzt und verbrannt, hinterlässt es eine Asche, welche gewöhnlich Curcumapapier bräunt und, mit Salzsäure gekocht, eine eisenreiche Auflösung giebt. Erkennung.

41. Kobalt.

$Co = 29,5.$

§ 385. Kobalthaltige Erze und Hüttenproducte sind schon in sehr frühen Zeiten zum Blaufärben des Glases benutzt worden, ohne dass man

*) Diese Verbindung, welche zuerst von Mosander quantitativ untersucht worden ist, enthält auf 3 Aeq. Zink-Eisencyanür 1 Aeq. Kalium-Eisencyanür und ausserdem 12 Aeq. Wasser. Sie wird fast rein erhalten, wenn Blutlaugensalz und Zinkvitriol zu gleichen Gewichtstheilen jedes für sich in Wasser gelöst und beide Lösungen kalt zusammengegossen werden.

Vorkommen und Eigenschaften des Kobalts. von der Ursache der färbenden Wirksamkeit Kenntniss hatte. Als solche wurde erst 1733 vom Bergrath **Brandt** zu Stockholm der Gehalt der betreffenden Erze an einem eigenthümlichen Metall erkannt, welchem man bald allgemein den aus der Bergmannssprache hergenommenen Namen **Kobalt** (*Cobaltum*) beilegte, obwohl auch jetzt noch häufig unter diesem Namen das gediegene Arsen verstanden wird. Im Mineralreiche kommt das Kobalt hauptsächlich in Verbindung mit Arsen (**Speiskobalt**) und mit Arsen und Schwefel (**Glanzkobalt**) vor, doch nicht besonders häufig. Das Kobalt dieser Erze wird durch verschiedene chemische Operationen in Kobaltoxyd verwandelt und letzteres durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt. Es erscheint, auf solchem Wege gewonnen, als ein grauschwarzes Pulver, welches unter einer Glasdecke zu einem zusammenhängenden Korn geschmolzen werden kann. Es besitzt in solchem Zustande die Farbe des Eisens, ist etwas dehnbar, besitzt ein spec. Gew. = 8,5 bis 8,7, schmilzt etwas schwerer als Eisen, wird, wie dieses, aber in etwas geringerem Grade, vom Magnet angezogen und selbst bleibend magnetisch. Es zersetzt das Wasser in hoher Temperatur und bei Gegenwart von Säuren. Die Auflösung enthält im letzteren Falle Kobaltoxydul, CoO; ausserdem existirt noch ein Kobaltoxyd, C^2O^3. Das erstere bildet die Grundlage der **Kobaltsauerstoffsalze**. Diese sind im wasserfreien Zustande gewöhnlich blau, im gewässerten roth; die wässerige Lösung ist rosenroth, wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelammonium. Der schwarze Niederschlag (Schwefelkobalt) ist in Essigsäure und verdünnter Salzsäure nicht löslich (Unterschied vom Schwefelzink, Schwefelmangan und Schwefeleisen). Versetzt man etwas Weniges von einer Kobaltlösung zunächst mit Blausäure in Ueberschuss und darauf mit Kaliflüssigkeit, so entsteht Anfangs ein bräunlichweisser Niederschlag von Kobaltcyanür, welcher bei weiterem Zusatz von Kali als Kalium-Kobaltcyanür sich löst zu einer Flüssigkeit, woraus Salzsäure abermals Kobaltcyanür fällt. Hat man aber vorher etwas Chlornatronflüssigkeit zugesetzt, so ist dadurch das Kalium-Kobaltcyanür in Kalium-Kobaltcyanid übergeführt, in dessen Lösung nun Salzsäure keine Fällung veranlasst (Unterschied vom Nickel). Wesentlich charakteristisch ist aber für alle Kobaltverbindungen deren Verhalten gegen Glasflüsse, welche, damit geschmolzen, dadurch blau gefärbt werden. Bringt man daher zu einer auf dem Oehre des Platindrahtes aufgeschmolzenen Boraxperle etwas von einer auf Kobalt zu prüfenden Substanz und schmilzt die Perle in der Löthrohrflamme um, gleichviel in der äusseren oder in der inneren, so erscheint die Perle nach dem Erkalten schön blau gefärbt, wenn die geprüfte Substanz eine Kobaltverbindung war. Hierauf beruht die Anwendung mehrerer kobalthaltiger Producte (Zaffer) in der Porcellanmalerei und Glasfärberei und zur Fabrication blauer Farben (Smalte). Zur Bereitung der als Reagens benutzten salpetersauren Kobaltoxydlösung und ebenso der als sogenannte sympathetische Tinte benutzten Kobaltchlorürlösung benutzt man am zweckmässigsten das im Handel unter dem Namen **sächsisches Kobaltoxyd** vorkommende **Kobaltoxydulhydrat**. Es ist ein blassrosenrothes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft, in Kobaltoxyduloxyd übergehend, schwarz wird, in Säuren leicht löslich ist zu einer blassrothen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder in der Kälte noch beim Erwärmen gefällt wird (Unterschied von arsenig- und arsensaurem Kobaltoxydul).

(Randnotizen: Verhalten der Kobaltsalze gegen Reagentien. — Sächsisches Kobaltoxyd.)

42. Nickel.

$Ni = 29{,}6$.

Nickel. § 386. In dem Kupfernickel (dessen zuerst von **Hiaerne**, Leibarzt des Königs von Schweden, 1694 erwähnt wird), einem dem Kupfer täu-

schend ähnlichem Mineral von bis dahin unbekannter Zusammensetzung, entdeckte der schwedische Mineralog Cronstedt 1751 ein eigenthümliches, zuvor noch unbekannt gewesenes Metall, dem er den Namen Nickel beilegte. Behufs der Gewinnung des Metalls muss das Nickel aus diesem Erze, worin es mit Arsen verbunden ist, und aus anderen nickelhaltigen Erzen und Hüttenproducten (Kobaltspeise) zunächst im Zustande von reinem Nickeloxyd abgeschieden werden, was, wenn gleichzeitig Arsen und Kobalt vorhanden sind, mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft ist, und aus dem Nickeloxyd wird endlich durch Kohle oder durch Wasserstoff das Metall reducirt. Durch letzteres Mittel wird es in Form eines grauschwarzen Pulvers erhalten, welches jedoch durch starkes Gebläsefeuer sich zusammenschmelzen lässt. Es besitzt in letzterem Zustande eine fast silberweisse Farbe, starken metallischen Glanz und grosse Härte; ist ziemlich geschmeidig, lässt sich walzen und zu Draht ausziehen; es ist sehr strengflüssig, kann wie Eisen magnetisch werden, und behält auch den angenommenen Magnetismus dauernd bei. Das spec. Gew. beträgt 8,3 bis 8,8. Es zersetzt reines Wasser nur in hoher Temperatur, leichter bei Anwesenheit einer Säure; am leichtesten wird es von Salpetersäure oxydirt und gelöst. Es geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, Nickeloxyd, Ni^2O^3, und Nickeloxydul, NiO. Das Nickeloxydul bildet die Grundlage der Nickelsauerstoffsalze, denen im chemischen Verhalten die Haloidsalze entsprechen. Die Nickelsalze sind im wasserfreien Zustande gewöhnlich gelb, in gewässertem und in aufgelöstem Zustande sind sie grün. Die Lösung, neutrale und saure, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, durch Schwefelammonium schwarz gefällt; der Niederschlag (Schwefelnickel) wird von concentrirtem Essig und verdünnter Salzsäure nicht gelöst (Unterschied vom Zink-, Mangan- und Eisenniederschlag). — Wird zu etwas von einer Nickelsalzlösung zunächst viel Blausäure und darauf allmälig Kaliflüssigkeit zugefügt, so entsteht Anfangs ein gelblichgrüner Niederschlag von Nickelcyanür, welcher bei weiterem Zusatze von Kali leicht zu Kalium-Nickelcyanür gelöst wird, in dessen Lösung Salzsäure sowohl vor als nach dem Zusatze von etwas Chlornatronflüssigkeit bald oder nach einiger Zeit einen Niederschlag von Nickelcyanür veranlasst, welches von überschüssiger Säure nicht gelöst wird (Unterschied vom Kobalt, welches unter diesen Verhältnissen in Kalium-Kobaltcyanid verwandelt wird, das durch Salzsäure weder Zersetzung noch Fällung erleidet). — Charakteristisch ist ausserdem für die Nickelsalze deren Verhalten gegen Ammoniak und Kali. Aetzammoniak nämlich im Uebermaasse zur Lösung eines Nickelsalzes zugesetzt, färbt diese blau mit einem Stich in's Violette; ein Niederschlag entsteht nicht, wird aber Kalilösung zugefügt, so entsteht ein apfelgrüner Niederschlag von Nickeloxydhydrat. Durch das Löthrohr können die Nickelsalze daran erkannt werden, dass sie dem Borax in der äusseren Flamme eine röthliche Farbe ertheilen, welche beim Erkalten allmälig schwächer wird, endlich fast verschwindet. In der inneren Flamme wird das Oxyd reducirt, so dass das Glas nun durch fein zertheiltes metallisches Nickel grau erscheint.

Vorkommen und Eigenschaften des Nickels.

Verhalten der Nickelsalze gegen Reagentien.

Das Nickel ertheilt dem gelben Messing eine fast silberweisse Farbe, grössere Zähigkeit und Härte und die Eigenschaft, in Berührung mit schwach oxydirenden Agentien weniger leicht oxydirt und aufgelöst zu werden. Eine solche Legirung ist das sogenannte Neusilber oder Argentan, welches gegenwärtig behufs der Verwendung zur Fabrication von metallenen Geräthen der verschiedensten Art in sehr grossem Maassstabe dargestellt wird. Das im Handel in würfelförmigen Stücken vorkommende Nickel ist ein kupferhaltiges Nickel von bestimmtem Gehalt, für den Gebrauch in den Neusilberfabriken bestimmt, welches aus dem bei Klafva in Smaland in Schweden in einem mächtigen Lager von Magnetkies vorkommenden arsenfreien Schwefelnickel dargestellt wird.

Neusilber.

Manches käufliche Nickel enthält ausserdem auch Eisen. Man stellt aus solchem käuflichen Nickelmetall reines hydratisches und kohlensaures Nickeloxydul folgendermaassen dar.

Darstellung von reinem Nickeloxyd. Die Nickelwürfel werden in einer Porcellanschaale mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure, welche man vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt hat, übergossen und dazu auf 1 Th. Nickelmetall 3 Th. Salpetersäure von 1,2 zugesetzt. Man stellt das Gefäss in das Sandbad, lässt eintrocknen, schüttet dann die trockene Masse in einen hessischen Tiegel, welchen man zwischen Kohlen allmälig bis nahe zum Glühen erhitzt. Man lässt erkalten, kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt und prüft eine kleine Probe von dem Filtrate mittelst Gallustinctur auf Eisen. Sollte, wider Erwarten, noch etwas davon in der Flüssigkeit vorhanden sein, so versetze man das gesammte Filtrat tropfenweise mit Kalilösung, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr verschwindet, und stelle dann das Ganze unter zuweiligem Schütteln bei Seite. Man filtrire hierauf, leite Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruches ein und filtrire abermals vom Schwefelkupfer ab. Die durch Aufkochen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit giebt mit Kalihydrat einen Niederschlag von hydratischem, mit kohlensaurem Natron von kohlensaurem Nickeloxydul, woraus durch schwaches Glühen Wasser und Kohlensäure ausgetrieben werden, so dass aschgraues Nickeloxydul zurückbleibt.

43. Kupfer.

Cu = 31,72.

Vorkommen des Kupfers. § 387. Das **Kupfer** ist seit den ältesten Zeiten bekannt und zwar wahrscheinlich noch früher als das Eisen, was, da es nicht selten gediegen vorkommt, nicht auffallend erscheinen kann. Der Namen ist von der Insel Cypern (*κύπρος*), weil die Alten fast alles Kupfer daher bekamen, abgeleitet. Noch häufiger als gediegen findet es sich vererzt vor, und zwar 1) durch Sauerstoff als Kupferoxydul (Rothkupfererz), als Kupferoxyd, theils für sich allein (Kupferschwärze), theils in Verbindung mit Säuren, z. B. mit Kohlensäure und Wasser im Malachit und Kupferlasur, mit Phosphorsäure und Arsensaure in vielen grünen Mineralien (Olivenit, Condurrit, Euchroit, Erinit, Kupferglimmer, Linsenerz u. s. w.), mit Kieselsäure im Dioptas und Kieselkupfer, mit Schwefelsäure im Kupfervitriol und Brochantit, und 2) durch Schwefel als Kupfersulfür (Cu^2S), theils für sich allein im Kupferglanz, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden, besonders mit Schwefeleisen im Buntkupfererz und Kupferkies (Cu^2S, Fe^2S^3), welcher letztere überhaupt das häufigste Kupfererz ist, woraus auch das meiste metallische Kupfer ausgebracht wird.

Dessen Gewinnung. Der Kupfergewinnungsprocess aus schwefelkupferhaltigen Erzen besteht im Wesentlichen in Folgendem: Die Erze werden zuerst wiederholt geröstet, dann mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen, wodurch das beim Rösten entstandene oxydirte Eisen mit der Kieselsäure verschlackt und ein kupferreicheres Schwefelkupfer (Rohstein, Kupferstein) erhalten wird. Dieses wird wieder geröstet, die oxydirte Masse nun mit Kohle und kieselhaltigen Zuschlägen geschmolzen und hierdurch

ein mit wenig Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer (das Schwarzkupfer) gewonnen. Letzteres wird endlich einer Reinigung (das Garmachen genannt) durch längeres Schmelzen vor dem Gebläse unterworfen und zuletzt das beim Nachlassen des Gebläses erstarrende Kupfer in Scheiben abgehoben (Garkupfer, Rosettenkupfer). Aber auch dieses Garkupfer ist nicht chemisch rein, sondern enthält stets noch geringe Einmengungen fremder Metalle (Blei, Silber, Nickel, Eisen, Arsen) und ausserdem noch Kohle, Schwefel und Kupferoxydul. Sehr reines Kupfer ist das russische gemünzte Kupfer. Chemisch-reines Kupfer erhält man nur durch Erhitzen von reinem basisch-kohlensauren Kupferoxyd im Kohlentiegel bis zum Schmelzen. Gewinnung des Kupfers.

Das reine Kupfer besitzt eine eigenthümlich-rothe Farbe, starken Metallglanz, grosse Geschmeidigkeit, etwas grössere Härte als Silber, ein spec. Gew. = 8,9, und in hohem Grade die Fähigkeit, die Wärme und Elektrizität zu leiten; es schmilzt schwerer als Silber, leichter als Gold, siedet in heftiger Weissglühhitze und verbrennt mit hellgrünem Lichte zu Oxyd. In trockner Luft erleidet das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, in feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich und es entsteht allmälig ein grüner Rost, welcher eine Verbindung von Kupferoxyd mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak ist. Aehnliche grüne salzige Ueberzüge erzeugen sich auf metallischem Kupfer besonders schnell, wenn es gleichzeitig mit der Luft und irgend einer salzigen, alkalischen, sauren, fetten und überhaupt säurungsfähigen Substanz in Berührung sich befindet. Man nennt sie im gewöhnlichen Leben im Allgemeinen, jedoch fälschlich, Grünspahn. Das Kupfer zersetzt weder kaltes, noch heisses, noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber Salpetersäure unter theilweiser Reduction zu Stickstoffoxyd und erhitzte conc. Schwefelsäure unter theilweiser Reduction zu schwefeliger Säure, in beiden Fällen unter Bildung eines Kupferoxydsalzes. Es geht überhaupt mit Sauerstoff theils unmittelbar, theils mittelbar, drei betimmte Verbindungen ein, nämlich Kupferoxydul, Cu^2O, Kupferoxyd, CuO, und Kupferhyperoxyd, CuO^2. Dessen Eigenschaften.

§ 388. Die beiden ersteren Verbindungen sind Basen; die Kupforoxydulsalze, *Sales cuprosi*, haben aber wenig Beständigkeit und gehen leicht durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Metall in Oxydsalze über. Das Kupferoxyd bildet die Grundlage der gewöhnlichen Kupfersauerstoffsalze, *Sales cuprici*, welche in wasserfreiem Zustande meistens weiss, in gewässertem blau oder grün gefärbt erscheinen. Sie sind in Wasser theils löslich (schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures), theils nicht (z. B. kohlensaures, phosphorsaures, arsenig- und arsensaures), wirken sehr giftig (Eiweiss, Milch, besonders aber hydratisches Schwefeleisen sind Mittel dagegen). Die Lösung der in Wasser löslichen Kupfersalze ist blau gefärbt, schmeckt sehr Kupfersalze.

Verhalten der Kupfersalze gegen Reagentien.

unangenehm metallisch, röthet Lackmuspapier. Die in Wasser unlöslichen Salze werden durch freie Säure, durch säurefreies und kohlensaures Ammoniumoxyd gelöst, die letzteren Lösungen sind dunkelblau gefärbt. — Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Wismuth schlagen aus der durch Wasser oder Säure bewirkten Kupferoxydlösung metallisches Kupfer nieder. Besonders charakteristisch ist aber die Fällung mittelst eines blanken Eisenstabes, worauf das Kupfer aus kupferhaltigen sauren Flüssigkeiten in Gestalt eines metallisch-glänzenden kupferrothen Ueberzuges sich niederschlägt. — Gelbes Blutlaugensalz bringt darin auch bei grösster Verdünnung eine röthliche Färbung oder einen dunkelpurpurnen Niederschlag hervor. — Schwefelwasserstoff verursacht sowohl in der sauren (Unterschied besonders vom Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel), als auch in der alkalischen Kupferoxyd- und Kupferchloridlösung (Unterschied besonders vom Arsen, Zinn, Antimon) einen braun-schwarzen Niederschlag und in sehr verdünnten Lösungen eine bräunliche Färbung. Der Niederschlag, Schwefelkupfer, ist in erwärmter, mässig verdünnter Salpetersäure löslich (Unterschied von Quecksilber). — Wird zu einer blauen ammoniakalischen Kupferlösung Blausäure bis zum Verschwinden aller blauen Farbe zugefügt, so ist in der Flüssigkeit nun Ammonium-Kupfercyanür enthalten, worauf Schwefelwasserstoff nicht mehr reagirt (Unterschied vom Cadmium). — Aetzkali bringt in Kupferoxydlösung einen blassblauen Niederschlag (Kupferoxydhydrat, Bremerblau) hervor, welcher beim Erwärmen des Gemisches schwarz wird, sich in Kupferoxyd umwandelnd. Hat man zu der Kupferlösung vor dem Zusatze des Alkali's etwas Zucker, besonders Krümelzucker oder Milchzucker, oder auch arsenige Säure zugefügt, so entsteht dann kein Niederschlag, sondern die Mischung nimmt eine schöne blaue Farbe an, aber allmälig, schneller beim Erwärmen, fällt rothes Kupferoxydul nieder. — Wird zu einer mit Salzsäure angesäuerten Kupferoxydlösung unterschwefeligsaures Natron gebracht, so entfärbt sich zuerst die Flüssigkeit, indem das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt wird. Zuletzt, bei fortgesetztem Zusatze des Natronsalzes und Anwendung von Wärme, wird die Flüssigkeit rothbraun, zuletzt schwarz, und es fällt alles Kupfer als schwarzes Schwefelkupfer nieder (weiterer Unterschied vom Cadmium und Zink). —

Eigenthümliches Verhalten der Kupfersalze gegen Iodkalium.

Wird zur Auflösung eines Kupferoxydsalzes aufgelöstes Iodkalium zugefügt, so findet zwischen beiden eine Wechselzersetzung statt; es entsteht ein Kaliumoxydsalz, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und gleichzeitig fallen Kupferiodür und freies Iod nieder, dessen Menge derjenigen gleich ist, welche in dem Kupferiodür enthalten ist. Angenommen, das Kupferoxydsalz sei schwefelsaures Kupferoxyd gewesen, so entspricht der Vorgang folgender Gleichung:

$$2CuOSO^3 + 2KI = 2KOSO^3 + Cu^2I + I.$$

Giebt man nachträglich schwefelige Säure oder unterschwefeligsaures Natron hinzu, so verschwindet das Iod und das Kupferiodür bleibt mit seiner rein weissen Farbe zurück.

Das metallische Kupfer wird vielfach zur Fabrikation von Münzen und allerlei Geräthschaften benutzt; in Verbindung mit Zink liefert es das Messing, mit Zink und Nickel das Neusilber, mit Zinn die Bronze. Das Oxyd wird in der Feuermalerei angewandt, bildet, wie schon erwähnt, die Grundlage der gewöhnlichen Kupfersalze, wovon mehrere in der Tecknik vielfach benutzt werden, so das schwefelsaure Kupferoxyd oder blauer Vitriol, das essigsaure Kupferoxyd oder der eigentliche Grünspahn; endlich ist es auch der wesentliche Bestandtheil der meisten grünen Mineralfarben*). Es kann in allen diesen Verbindungen leicht an dem Verhalten der mittelst Wasser oder Säure gewonnenen Lösung gegen einen blanken Eisenstab, Schwefelwasserstoff, Aetzammoniak und gelbes Blutlaugensalz erkannt werden. — Auch vor dem Löthrohre lässt sich das Kupferoxyd und dessen Verbindungen auf mehrfache Weise erkennen. Zu einer Phosphorsalzperle zugesetzt und damit umgeschmolzen, färben sie dieselbe im Oxydationsfeuer schön grün. Wird die grüne Perle mit etwas Kochsalz umgeschmolzen, so erscheint die äussere Flamme schön azurblau gefärbt. Mit Borax auf Platindraht geschmolzen, geben sie in der äusseren Flamme eine grüne Perle, welche beim Erkalten blau wird. In der innern Flamme wird die Boraxperle braunroth und undurchsichtig. Bei einem sehr geringen Kupfergehalt wird die Erzeugung der braunrothen Farbe, in Folge der Reduction des Oxyds zu Oxydul, durch einen kleinen Zusatz von Zinn sehr befördert, man darf aber in diesem Falle nicht zu lange blasen. Mit Soda gemengt und auf der Kohle der innern Flamme ausgesetzt, wird das Kupferoxyd reducirt, und es ist möglich, selbst die kleinsten Spuren eines Kupfersalzes auf diese Weise zu entdecken durch die dem Kupfer eigenthümliche Farbe, wenn die Stelle der Kohle, wo die Schmelzung vorgenommen, abgeschabt, darauf in einem kleinen Mörser zu feinem Pulver zerrieben und die Kohle mit Wasser abgeschlämmt wird. — Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschieht in der Form von Kupferoxyd, $CuO = 39{,}72$, wovon jedwede Menge durch 1,252 dividirt die entsprechende Menge metallischen Kupfers giebt. Auf das oben beschriebene Verhalten des Iodkaliums gegen Kupferoxydlösung gründet sich auch eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers auf maassanalytischem Wege (vergl. Fr. Mohr in seinem „Lehrbuche der chemisch-analytischen Titrirmethode“ S. 277 u. 387).

Technische Verwendung des Kupfers.

Erkennung des Kupfers mittelst des Löthrohrs.

Quantitative Bestimmung.

Pharmaceutisch-wichtige Kupferverbindungen sind folgende:

*) Ausführliches über diese und andere Mineralfarben findet man in meinem 1846 in 2ter Auflage erschienenen Werke: „Die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte u. s. w., mit Berücksichtigung der in der Haushaltung, den Künsten und Gewerben benutzten chemischen Gifte.“

1. Kupferoxyd.

$CuO = 39{,}72$.

§ 389. Das Kupferoxyd ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel für die organische Elementaranalyse und auch in neuester Zeit als Arzneimittel angewandt worden. Zu ersterem Zwecke wird es am zweckmässigsten auf trockenem, zu letzterem auf nassem Wege dargestellt.

Kupferoxyd auf trockenem Wege, *a*) Man übergiesst in einem D'gerirkolben 1 Th. Drehspähne von reinem Kupfer mit 8 Th. officineller Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, welche mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, und stellt unter freiem Himmel oder unter einem gutziehenden Schornstein den Kolben auf warmen Sand. Die Auflösung geht sehr rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches sich an der Luft orange färbt, vor sich (nämlich: $3Cu + 4(NO^5 + Aq.) = 3(CuONO^5 + Aq.) + NO^2$); wenn zuletzt die Einwirkung nachlässt, erwärmt man etwas stärker, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Man giesst das Filtrat in eine Porcellanschaale, lässt im Sandbade verdunsten, wobei man zuletzt fortdauernd umrührt und die Erwärmung so lange fortsetzt, bis die Masse trocken geworden und das Anfangs normale Salz sich unter Entweichen von Salpetersäure in basisches Salz verwandelt hat. Man schüttet dieses in einen hessischen Tiegel und erhitzt darin zwischen Kohlen allmälig bis zum schwachen Rothglühen, welches man so lange unterhält, als noch saure Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten findet sich in dem Tiegel das Kupferoxyd in Gestalt eines feinen, schweren, schwarzen Pulvers.

auf nassem Wege. *b*) Man erhitzt in einer Porcellanschaale oder einem blank gescheuerten kupfernen Kessel 50 Th. reines Wasser bis nahe zum Sieden, fügt 4 Th. geschmolzenes Aetzkali oder soviel Aetzkaliflüssigkeit, als 4 Th. Kalihydrat entspricht, hinzu, und darauf eine Auflösung von 8 Th. krystallisirtem schwefelsauren Kupferoxyd in der 4fachen Wassermenge langsam und unter fortdauerndem Umrühren mit einem Porcellanspatel, so dass das Sieden nicht unterbrochen wird. Man nimmt dann den Kessel vom Feuer, lässt das schwarze Kupferoxyd sich setzen, giesst nach einer Weile die klare Flüssigkeit ab, giesst den Kessel von Neuem mit Wasser voll, lässt wieder absetzen, giesst ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter, worin man ihn vollends aussüsst und endlich trocknet. Es ist weit lockerer, daher auch hygroskopischer, als das auf trockenem Wege gewonnene und aus diesem Grunde zur Anwendung bei der organischen Elementaranalyse weniger geeignet.

Das Kupferoxyd enthält in 100 Th. 79,87 Kupfer und 20,13 Sauerstoff, schmilzt in sehr hoher Temperatur und wird dabei theilweis zu Oxydul reducirt. Durch Wasserstoffgass wird es weit unter der Rothglühhitze reducirt; sobald beim Hinüberleiten über

erhitztes Kupferoxyd die Reduction eingeleitet ist, bedarf es zur Vollendung keiner weitern Erwärmung von aussen. Wird es mit organischen Substanzen gemengt geglüht, so verwandelt sein Sauerstoff den Wasserstoff derselben in Wasser und den Kohlenstoff in Kohlensäure. Diese Eigenschaft, verbunden mit der Unschmelzbarkeit des Kupferoxyds und auch des Kupfers bei der für solche Verbrennung erforderlichen Temperatur, ist es eben, welche das Kupferoxyd zur Verbrennung organischer Substanzen in verschlossenen Gefässen, behufs der Elementaranalyse derselben, so schätzenswerth macht. Kupferoxyd für die organische Elementaranalyse sehr wichtig.

Man erkennt das Kupferoxyd als solches am äusseren Ansehen, dem Verhalten auf trockenem Wege beim Erhitzen mit Borax auf Platindrath vor dem Löthrohre, oder auf nassem Wege gegen Reagentien nach vorgängiger Auflösung in Salpetersäure. Wird nämlich etwas davon zu einer auf dem Oehre des Platindrahtes geschmolzenen Boraxperle zugefügt, und diese dann in der äusseren Flamme umgeschmolzen, so liefert es ein Glas von schön grüner Farbe, welches in der innern (reducirenden) Flamme farblos wird, aber im Augenblicke des Gestehens eine zinnoberrothe Farbe annimmt und undurchsichtig wird. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure zu einer blauen Flüssigkeit, wovon einzelne Proben beim Zusatz von aufgelöstem Silber- und Barytsalz nicht getrübt werden, und welche beim Zusatz von aufgelöstem kohlensauren Ammoniak in Ueberschuss eine vollkommen klare tiefblaue Mischung liefert. Erkennung und Prüfung.

Werden 25 Gran von schwarzem Kupferoxyd in der zehnfachen Menge officineller Chlorwasserstoffsäure gelöst, zu der Lösung 1 Unze Salmiak und so viel Wasser zugefügt, dass das Ganze 5 Unzen betrage, so erhält man den sogenannten *Liquor Cupri ammoniato-muriatici s. antimiasmaticus Koechlinii s. Besseri*, wovon die Drachme $\frac{1}{2}$ Gran metallisches Kupfer enthält. Dieser Liquor giebt, mit 80 Th. Wasser verdünnt, die *Aqua antimiasmatica simplex* (*Cuprum chloratum ammoniacale solutum dilutum Ph. Austr.*) und mit einem Zusatz von 3 $\frac{1}{2}$ Gran Quecksilberchlorid die *Aqua antimiasmatica composita* (*Cuprum chloratum ammoniacale c. Hydrargyro solutum dilutum Ph. Austr.*). *Liquor antimiasmaticus.*

2. Schwefelsaures Kupferoxyd.

$CuO\,SO^3HO + 4HO = 124{,}72.$

(*Cuprum oxydato-sulfuricum, Sulfas cupricus.*)

§ 390. Man verdünnt in einem Digerirkolben oder in einer Porcellanschaale 16 Th. englische Schwefelsäure mit der sechsfachen Menge Wasser, fügt dazu 20 Th. officinelle Salpetersäure Kupfervitriol.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

von 1,20 spec. Gew. und darauf 10 Th. Kupferspähne und setzt den Kolben oder die Schaale auf warmen Sand. Sobald nach längerer Zeit und bei zuletzt gesteigerter Erwärmung die Einwirkung vollendet ist, wird die Lösung von dem ungelösten Kupfer abfiltrirt, letzteres mit etwas Wasser abgewaschen, mit diesem das Filter ausgesüsst und das Filtrat durch Verdunsten und Abkühlen krystallisiren gelassen.

Bei diesem Processe wird das Metall auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, welche dadurch zu Stickoxyd reducirt wird, und das entstandene Oxyd von der Schwefelsäure aufgenommen, nämlich

$$3CuO + NO^5 + 3HOSO^3 + Aq = 3CuOSO^3 + NO^2 + Aq.$$

Es ist dieses Verfahren viel zweckmässiger, als das Erhitzen von Kupferspähnen mit concent. Schwefelsäure, wobei die Hälfte der Schwefelsäure zu schwefeliger Säure reducirt wird, eine sehr starke und anhaltende Erhitzung nothwendig ist, und wenn die Operation in Glas vorgenommen wird, das Gefäss mehrentheils zu Grunde geht.

Der gemeine Kupfervitriol ist nicht immer rein.

Das im Handel unter dem Namen cyprischer oder blauer Vitriol (*Vitriolum de Cypro s. coeruleum*), blauer Gallitzenstein vorkommende schwefelsaure Kupferoxyd ist nicht selten sehr rein und kann in solchem Falle unbedenklich zu arzneilichen Zwecken benutzt werden. Zuweilen ist aber dasselbe mit Eisen und Zink verunreinigt und erfordert daher jedenfalls eine vorgängige Prüfung, welche darin besteht, dass man 1 Loth davon in der vierfachen Menge Chlorwasser löst, die Lösung aufkocht, um das überschüssige Chlor auszutreiben, sodann in zwei Theile theilt, die eine Hälfte mit Salmiakgeist in Ueberschuss versetzt, die andere Hälfte siedend heiss mit einem Ueberschuss von Kalilauge niederschlägt. Die ammoniakalische Flüssigkeit darf beim Filtriren keinen rostfarbenen Niederschlag (Eisenoxydhydrat) auf dem Filter zurücklassen. Die kalihaltige Flüssigkeit muss nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser ein Filtrat liefern, worin Schwefelammonium keine weisse Trübung (Schwefelzink) veranlasst. — Bestehen die Verunreinigungen des käuflichen schwefelsauren Kupferoxyds ausschliesslich in geringen Spuren von Eisen, so unterliegt die Reinigung keiner Schwierigkeit. Man lässt eine beliebige Menge davon an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen, befeuchtet dieses dann mit etwas reiner officineller Salptersäure und erhitzt es hierauf in einem irdenen Tiegel oder unglasirtem Topfe über freiem Feuer eine kurze Weile bis nahe zum Glühen. Man läst erkalten, nimmt mit der vierfachen Menge Wasser auf, filtrirt, wobei das Eisen als Eisenoxyd in dem Filter zurückbleibt, und verdampft zur Krystallisation. Schwefelsaures Zinkoxyd kann jedoch auf diese Weise nicht entfernt werden, weil es durch Hitze ebenso schwierig zersetzbar ist, als schwefelsaures Kupfer-

oxyd, und bei vorhandenem grossen Uebermaasse des letzteren dessen Zusammensetzung und die Krystallform annimmt, gleichwie es im umgekehrten Falle mit dem schwefelsauren Kupferoxyde geschieht.

Das schwefelsaure Kupferoxyd bildet lasurblaue rhomboidale Krystalle (eingliedrig), welche in 100 Theilen 31,85 Kupferoxyd, 32,07 Schwefelsäure und 36,08 Wasser enthalten, wovon $^4/_5$ Krystallwasser sind, welche schon unterhalb + 100° C. entweichen, und $^1/_5$ salinisches Wasser ist, das erst bei + 200° ausgetrieben wird, unter Zurücklassung von weissem wasserleeren Salze (vgl. S. 45). In starker und anhaltender Glühhitze wird endlich auch dieses zersetzt in Sauerstoff, schwefelige Säure, welche gasförmig entweichen, und Kupferoxyd, welches zurückbleibt. Die blauen Krystalle sind in $2^1/_2$ Th. kalten und der Hälfte ihres Gewichts siedenden Wassers löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung ist lasurblau gefärbt, schmeckt widerlich herb, röthet Lackmus, fällt Eiweis. — Salzsäure löst den Kupfervitriol unter starker Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit auf, woraus beim Verdampfen und Abkühlen Kupferchlorid auskrystallisirt, während alle Schwefelsäure in der Mutterlauge zurückbleibt. Eigenschaften des reinen schwefelsauren Kupferoxyds.

Man erkennt das schwefelsaure Kupferoxyd unmittelbar am äusseren Ansehen; die Reinheit wird, wie oben bei der Prüfung des käuflichen blauen Vitriols angegeben, ermittelt.

§ 391. Aetzammoniak in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd getröpfelt, veranlasst unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd zunächst die Fällung eines grünen basischen Salzes, welches bei weiterem Zusatz von Ammoniak in blaues Kupferoxydhydrat übergeht, das dann vom weiter zugefügten Ammoniak in lösliches Kupferoxyd-Ammoniak übergeführt wird, welches mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen schwefelsauren Ammoniumoxyd zu der Verbindung $AmO\,SO^3, CuONH^3$ sich vereinigt. Hat man das schwefelsaure Kupferoxyd unmittelbar in Salmiakgeist (auf 1 Th. des Kupfersalzes 3 Th. Salmiakgeist) gelöst, und vermischt die Lösung mit ihrem gleichen Gewicht höchst rectificirten Weingeistes, so wird dadurch die entstandene, in dem Weingeist von 60 % ganz unlösliche Verbindung vollständig in Gestalt eines blauen, krystallinischen Pulvers niedergeschlagen. Man giesst das Ganze in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen ist, lässt abfliessen, übergiesst noch einmal mit etwas rectificirtem Weingeist, lässt abermals abfliessen, bringt dann das krystallinische Pulver zwischen vielfach zusammengelegtes Fliesspapier und lässt es an der Luft trocken werden. *Cuprum ammoniacale.*

Wenn man Winterszeit die dreifache Menge fein zerriebenen reinen schwefelsauren Kupferoxyds in erwärmtem dreifach stär-

Cuprum ammoniacale. keren Salmiakgeist löst, und die warme Lösung in der Kälte hinstellt, so schiesst die Verbindung in grösseren Krystallen (geschobene 4seitige Säulen) an, welche zwischen Fliesspapier sehr leicht sich trocknen lassen und auch der Zersetzung durch Entweichen von Ammoniak weniger, als das feine Krystallmehl unterworfen sind. Die Mutterlauge kann in der obigen Weise durch Weingeist ausgefällt werden. Die grösseren Krystalle und das Krystallmehl haben dieselbe Zusammensetzung, enthalten in 100 Th. 32 ½ Th. Kupferoxyd und müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls sie Ammoniak verlieren, grün werden und sich dann nicht mehr vollständig in Wasser lösen, was aber sogleich durch Zusatz von sehr wenigem Salmiakgeiste verbessert werden kann.

Dieses Präparat wird zuweilen als Arzneimittel angewandt; es führte als solches ehemals den Namen *Cuprum ammomiacale*, und ist unter diesem Namen in den pharmakodynamischen Schriften allgemein bekannt. Die preuss. Pharmakopöe nennt es *Ammoniacum cuprico-sulfuricum*, die österreichische *Cuprum sulfuricum ammoniatum;* der rationellen Formel $AmO\,SO^3, CuONH^3$ entsprechend würde es *Cuprum oxydatum ammoniacale c. Ammonio sulfurico conjunctum* zu nennen sein, welche Benennung jedoch für die Praxis unbrauchbar ist.

Man erkennt das *Cuprum ammoniacale* in Betreff seiner Identität und seiner Güte leicht am äusseren Ansehen.

3. Essigsaures Kupferoxyd.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd. § 392. Das essigsaure Kupferoxyd wird in eigenen Fabriken bereitet und kommt als neutrales und basisches Salz in den Handel. Das neutrale essigsaure Kupferoxyd, *Cuprum aceticum*, *Acetas cupricus* $= CuO\,\bar{A}c\,HO = 99{,}7$, auch edler, krystallisirter, destillirter Grünspahn, *Aerugo crystallisata*, *Flores Viridis Aeris* genannt, bildet gewöhnlich dunkelgrüne, undurchsichtige, rhombische Säulen (2- und 1gliedrig), welche an der Luft theilweise verwittern und spahngrün werden, löst sich in 14 Th. kaltem und 5 Th. heissem Wasser vollständig auf. Es ist auch in Weingeist etwas löslich, nicht in Aether. Es enthält in 100 Th. 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure und 9 Wasser, den obigen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechend. Wird aber eine bei + 60° bereitete Lösung dieses Salzes in destillirtem Essig stark abgekühlt, so krystallisiren gerade rhombische Säulen von der Farbe des Kupfervitriols aus, welche 5 Aeq. (33,11 %) Wasser enthalten, und bei 30—35° undurchsichtig grün und feucht werden, indem sie sich in das gewöhnliche Salz umwandeln. Mit essigsaurem Kalk verbindet sich das neutrale essigsaure Kupferoxyd zu einem Doppelsalze $(CaO\,CuO\,2\,\bar{A}c + 8\,HO)$, welches

ebenfalls die Farbe des Kupfervitriols zeigt. Ein anderes Doppelsalz, welches zuweilen im gemeinen Grünspahne sich vorfindet, hat die Zusammensetzung $CaO\,2CuO\,2\bar{A}c\,4HO$. Wird eine verdünnte Lösung des neutralen essigsauren Kupferoxyds längere Zeit der Siedesitze ausgesetzt, so scheidet sich unter Freiwerden von Essigsäure ein dreibasisches Salz aus. Ist gleichzeitig Zucker in der Lösung vorhanden, so wird Kupferoxydul als rothes krystallinisches Pulver abgeschieden, und in der Lösung bleibt ein eigenthümliches Kupfersalz zurück. — Bis 140° C. erhitzt, verliert das essigsaure Kupferoxyd alles Wasser; zwischen 240 und 260° entweicht Essigsäurehydrat (daher dessen älterer Name *Spiritus Aeruginis*); bei 270° erscheinen weissliche Dämpfe, welche sich in Gestalt weisser wolliger Flocken condensiren und essigsaures Kupferoxydul ($Cu^2O\bar{A}c$) sind; gleichzeitig entweichen Kohlensäuregas und brennbare Gase. Der Rückstand besteht mehrentheils aus metallischem Kupfer. Neutrales essigsaures Kupferoxyd.

Das basische essigsaure Kupferoxyd, gewöhnlich Grünspahn, *Aerugo, Viride Aeris*, genannt, kommt vor in lockeren, harten, schwer zerbrechlichen, mehr oder weniger krystallinischen, glänzenden Salzmassen von rein grüner oder bläulich-grüner Farbe, die aus Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser in abweichenden Verhältnissen bestehen. Der bläuliche Grünspahn enthält im Durchschnitt 43 % Kupferoxyd und 28 % Essigsäure, und verhält sich als eine dreifache Verbindung aus neutralem essigsauren Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und Wasser ($CuO\,\bar{A}c, CuO\,HO, 5\,HO$); der grüne Grünspahn ist reicher an Essigsäure und ärmer an Wasser und verhält sich mehr als ein Gemenge von zweidrittelessigsaurem Kupferoxyd ($3\,CuO, 2\,\bar{A}c\,6\,HO$) mit wenig drittelessigsaurem Salze ($3\,CuO, \bar{A}c + 3\,HO$). Ausserdem sind in dem einen und dem andern noch mancherlei mechanische Einmengungen enthalten. Der gemeine Grünspahn ist nur unvollständig in Wasser löslich, fast vollständig in verdünnter Essigsäure und einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Vom Honig und überhaupt von zuckerhaltigen Substanzen wird der Grünspahn, besonders in der Wärme, leicht zu Kupferoxydul reducirt, wovon ein Theil sich niederschlägt, ein anderer gelöst bleibt. Eiweiss und Milch werden vom Grünspahn coagulirt, und das Kupferoxyd aus letzterem als unlösliche Verbindung abgeschieden, worauf sich die Anwendung dieser beiden genannten Substanzen als Gegengifte des Grünspahns und der Kupfersalze im Allgemeinen gründet. Hydratisches Schwefeleisen, welches das Kupfer als Schwefelkupfer niederschlägt, ist indess weit vorzuziehen. Basisches essigsaures Kupferoxyd.

Man erkennt den Grünspahn sehr leicht am äusseren Ansehen und seinem Verhalten beim Erhitzen auf Kohle mittelst des Löthrohres — er wird zersetzt, entwickelt entzündliche Dämpfe und hinterlässt Kupfer. Mit conc. Schwefelsäure in einem Probircy-

linder übergossen und erwärmt, giebt er essigsaure Dämpfe aus. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich beim neutralen Salze hinreichend aus dem äussern Ansehen, und beim gemeinen Grünspahn aus der fast vollständigen Auflöslichkeit in destillirtem Essig und in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Je mehr Rückstand, desto unreiner.

Arsenikalische Kupferfarben.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd geht mit basisch-arsenigsaurem Kupferoxyd eine Verbindung, $CuO\bar{A}c, 3(2CuO, AsO^3)$, ein, welche, ungeachtet ihrer grossen Giftigkeit, wegen ihrer prachtvollen grünen Farbe sehr häufig als Malerfarbe angewendet, zu diesem Zwecke im grossen Maassstabe dargestellt wird und im Handel den Namen Schweinfurter Grün führt. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man 10 Theile gemahlenen Grünspahn in einem kupfernen Kessel in so viel warmem Wasser zergehen, als nöthig ist, einen dünnen Brei zu bilden. Man löst ferner in einem zweiten kupfernen Kessel 8—9 Theile gepulverte arsenige Säure in 100 Th. kochendem Wasser auf, setzt zu der siedenden Lösung den Grünspahn in kleinen Mengen nach und nach zu, und hält mit dem Kochen so lange an, bis die Flüssigkeit über der entstandenen Farbe klar und farblos erscheint, der Niederschlag körnig geworden ist und die prächtig grüne Farbe angenommen hat. Die im Handel unter den Namen Schwedisch-Grün, Neuwieder-Grün, Mitisgrün und manchen andern vorkommenden Farben sind ebenfalls Schweinfurter-Grün, nur versetzt mit farblosen Substanzen, daher diesem an Giftigkeit wenig nachstehend. Diese arsenikalischen grünen Kupferfarben unterscheiden sich von den nicht arsenikalischen unter anderem dadurch, dass sie beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge nicht schwarz, sondern bräunlich- oder gelblich-roth werden, in Folge der Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul durch die arsenige Säure, welche dabei in Arsensäure übergeführt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit, vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, giebt nun mit Silberlösung eine braunrothe Trübung durch Fällung von arsensaurem Silberoxyd.

Lapis divinus

§ 393. *Cuprum aluminatum*, *Lapis divinus s. ophthalmicus St. Yves*, Kupferalaun, Augenheilstein, wird bereitet, indem man in einem irdenen Casserole 16 Th. vorher grob gepulverten Alaun über freiem Feuer in seinem Krystallwasser schmelzen lässt, hierauf ein bereits fertiges Gemisch aus 16 Th. fein gepulvertem Grünsphan, eben soviel Salpeter und 1 Th. Campher schnell einrührt (das Zusammenerhitzen der gesammten Masse ist verwerflich) und die breiige Masse nun auf ein Kupferblech ausgiesst. — Manche Pharmakopöen (z. B. die preuss.) schreiben anstatt des Grünspahns schwefelsaures Kupferoxyd vor.

Das Präparat stellt eine feste bläulich-grüne Masse dar, welche mit Wasser eine grünlich gefärbte trübe Auflösung giebt und nach Campher riecht. Ammoniak färbt die Lösung blau und veranlasst einen gallertartigen Niederschlag; auf glühenden Kohlen verpufft es schwach mit bläulich-grünem Lichte.

44. Cadmium.

$Cd = 55,74$.

§ 394. Dieses Metall wurde 1818 von **Hermann** in Schönebeck und **Stromeyer** in Göttingen in einem aus schlesischem Zink bereiteten Zinkoxyd entdeckt. Der Name ist vom griechischen Namen des Galmei's (καδμεία), des wichtigsten Zinkerzes, worin es als Oxyd das Zinkoxyd begleitet, abgeleitet. Es wird bei der Zinkfabrikation als Nebenproduct gewonnen, jedoch nur in verhältnissmässig geringer Menge. Cadmium.

Das reine Cadmium ist zinnweiss, weich und biegsam, hat starken metallischen Glanz, ein spec. Gew. = 8,6, schmilzt und verdampft leicht (bei etwa 400°); hat die Luft hierbei Zutritt, so verbrennt es zu gelbbraunem Oxyde, welches, wenn der Versuch auf der Kohle mittelst der Löthrohrflamme ausgeführt wird, die Kohle beschlägt. In trockener Luft verändert sich das Cadmium nicht, in feuchter Luft erleidet es nur äusserst langsam eine oberflächliche Oxydation; es zersetzt weder kaltes, noch siedendes Wasser, kommt es aber in Dampfform mit Wasserdämpfen in Berührung, so wird es unter Freiwerden von Wasserstoff leicht in Oxyd verwandelt. Wasserhaltige Säuren lösen das Cadmium langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; Salpetersäure macht, wie immer, eine Ausnahme, sie löst das Cadmium leicht auf unter theilweiser Desoxydation zu Stickoxyd. Die Auflösungen enthalten Cadmiumoxyd, CdO; eine weitere Oxydationsstufe ist zur Zeit nicht bekannt. Die **Cadmiumoxydsalze** (*Sales cadmici*) sind farblos, obwohl das Oxyd selbst im isolirten Zustande braunroth bis schwarzbraun ist. In der Auflösung bringt Ammoniak einen weissen Niederschlag (Cadmiumoxydhydrat) hervor, welcher in einem Uebermaasse von Ammoniak sehr leicht löslich ist. Wird die ammoniakalische Lösung mit Blausäure versetzt, so enthält diese dann Ammonium-Cadmiumcyanür, wird aber nach wie vor durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gelb gefällt. — Kohlensaures Ammoniak, kohlensaures und säurefreies Kali fällen die Cadmiumoxydlösung weiss; die Niederschläge sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich. Säurefreies Kali fällt sogar aus ammoniakalischer Lösung das Cadmium als Oxydhydrat vollständig nieder. — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus der nicht allzusa[illegible]ie aus der ammoniakalischen Cadmiumlösung gelbes Schwe[illegible]ium nieder, nicht aber unterschwefeligsaures Natron. — Durch die Gesammtheit dieser Verhältnisse ist das Cadmium auf nassem Wege von a[illegible]en unterschieden. — Durch das Löthrohr können die Cadm[illegible]indungen daran erkannt werden, dass sie, mit Soda auf der Kohle in der inneren Flamme erhitzt, die Kohle mit einem braungelben Anfluge von Cadmiumoxyd beschlagen, welcher Beschlag besonders erst beim

Verhalten der Cadmiumsalze gegen Reagentien.

Erkalten richtig erkannt wird. Von dem Beschlage aus erscheint die Kohle bunt angelaufen.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

§ 395. Von Cadmiumsalzen wird zuweilen das schwefelsaure Cadmiumoxyd, *Cadmium oxydato-sulfuricum*, als Augenheilmittel angewandt. Wegen der schwierigen Löslichkeit des Cadmiums in verdünnter Schwefelsäure verfährt man, behufs seiner Darstellung, am besten wie bei der Darstellung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Man nimmt auf 16 Th. Metall ebensoviel mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte englische Schwefelsäure und 20 Th. officinelle Salpetersäure; die Oxydation findet auf Kosten der Salpetersäure statt, und das Oxyd vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Cadmiumoxyd, welches gelöst bleibt und beim langsamen Verdunsten in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkeligen Prismen anschiesst, welche nach Stromeyer 4 Aequivalente Krystallwasser enthalten, deren Zusammensetzung somit den Verhältnissen $CdOSO^3 4HO = 139,74$ entspricht. Es ist darin folglich in 100 Th. enthalten 45,62 Cadmiumoxyd, 28,62 Schwefelsäure und 25,76 Wasser. Rammelsberg fand nur 20,64 % (= 3 Aeq.) Wasser. Es ist leicht an dem Verhalten der verdünnten Lösung gegen Schwefelwasserstoff und Chlorbaryum zu erkennen.

45. Blei.

Pb = 104.

Vorkommen und Gewinnung des Bleies.

§ 396. Das Blei kommt im vererzten Zustande im Mineralreiche häufig vor, auch ist die Reduction der Bleierze mit geringen Schwierigkeiten verknüpft, daher es auch zu den in den ältesten Zeiten bereits bekannten Metallen gehört. Am häufigsten kommt das Blei durch Schwefel vererzt vor, sowohl für sich allein (Bleiglanz), als auch mit anderen Schwefelmetallen, besonders Schwefelantimon, verbunden, wie z. B. im Federerz, Zinkenit, Plagionit, Jamesonit u. a., ausserdem aber auch oxydirt in Verbindung mit Säuren, so mit Kohlensäure im Weissbleierz, mit Schwefelsäure im Vitriolbleierz, mit Phosphor- und Arsensäure im Grün- und Braunbleierz u. s. w. Behufs der Bleigewinnung wird der Bleiglanz in sogenannten Schachtöfen mit Eisen geschmolzen (Niederschlagarbeit), wodurch Schwefeleisen entsteht und Blei abgesondert wird; oder der Bleiglanz wird durch Rösten in Bleioxyd verwandelt und dieses wie die natürlich vorkommenden, oxydirtes Blei enthaltenden Erze durch Schmelzen mit Kohle und Kalk reducirt; oder endlich, es wird das Schwefelblei durch einen zweckmässig geleiteten Röstungsprocess in ein Gemenge aus Bleioxyd, Bleivitriol und Schwefelblei verwandelt, dieses dann durch stärkere Erhitzung geschmolzen und so ohne Anwendung eines weiteren Reductionsmittels in schwefelige Säure,

welche gasförmig entweicht, und metallisches Blei verwandelt (Röstarbeit), nämlich

$2PbO + PbS = 3Pb + SO^2$ und $PbOSO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2$.

Das gewonnene Blei (Werkblei) ist meistens silberhaltig; es wird behufs der Gewinnung des Silbers einem Oxydationsprocesse auf dem Treibherde unterworfen, wobei das Silber unoxydirt zurückbleibt; das gewonnene Bleioxyd (Bleiglätte) wird dann mit Kohlen in einem Schachtofen niedergeschmolzen, wodurch es abermals reducirt und nun als Kaufblei (Frischblei) in den Handel kommt. Es enthält immer noch geringe Spuren fremder Metalle (Kupfer, Eisen, Silber, Antimon), welche jedoch seine Anwendung in der Technik nicht beeinträchtigen. Vollkommen reines Blei erhält man durch Reduction von aus salpetersaurem Bleioxyd bereitetem reinen Bleioxyd mittelst Kohle oder schwarzen Flusses. Werkblei und Kaufblei.

Reines Blei hat eine bläulich-graue Farbe, ist auf dem frischen Schnitte stark metallisch glänzend, sehr weich, abfärbend, lässt sich in dünne Blätter auswalzen, besitzt ein spec. Gew. = 11,44, schmilzt bei 322° C., siedet in Weisglühhitze und verbrennt mit weissem Lichte zu Bleioxyd. An der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer grauen Haut, welche hinweggeschoben, sich immer wieder erneuert, bis endlich alles Metall in ein gelbgraues Gemenge aus Metall und Oxyd (Bleiasche) verwandelt ist, welches bei längerem Erhitzen an der Luft vollständig zu gelbem und endlich zu rothem Oxyd (Mennige) sich oxydirt. In trockner reiner Luft und luftreiem Wasser behält das Blei seinen Glanz, in feuchter Luft wird es matt und färbt sich grauschwarz; in lufthaltigem Wasser bildet sich Bleioxydhydrat, welches sich niedersenkt, doch wird ein Theil vom Wasser gelöst und durch die Kohlensäure der Luft allmälig in hydratisches basisch-kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Ueberhaupt wird das Blei in Berührung mit Luft, Wasser und Säuren sehr rasch oxydirt und die Bildung eines Bleioxydsalzes veranlasst; am schwächsten wirkt Schwefelsäure, welche unter solchen Verhältnissen zwar ebenfalls die Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd bewirkt, das jedoch in Folge seiner Unlöslichkeit das Blei überzieht und dadurch vor der weiteren Einwirkung schützt (Anwendung des Bleies zur Construction der Schwefelsäurekammern), daher auch Quellwasser, welches vorherrschend schwefelsaure Salze enthält, das Blei nicht angreift, und letzteres in solchem Falle zu Wasserleitungsröhren benutzt werden kann. Es zersetzt weder kaltes noch heisses, noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber mässig verdünnte Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpetersaurem Bleioxyd. Reines Blei. Dessen Verhalten zum Wasser.

§ 397. Mit Sauerstoff geht das Blei theils unmittelbar, theils mittelbar vier Verbindungen ein, **Bleisuboxyd** Pb^2O, **Blei-** Blei und Sauerstoff.

oxyd PbO, gelbrothes und braunes Bleihyperoxyd Pb^2O^3,PbO^2. Das Bleioxyd ist das einzige basische Oxyd und bildet die Grundlage der Bleisauerstoffsalze (*Sales plumbici*). Diese sind bei ungefärbter Säure farblos und von grossem spec. Gewichte. Sie halten die Glühhitze aus, wenn die Säure nicht sehr flüchtig oder leicht zersetzbar ist. Sie geben ebenso, wie die reinen Oxyde, beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre entweder schon für sich allein, oder mit einem Zusatze von kohlensaurem Natron (Soda) ein Bleikorn, an der Weichheit erkenntlich, während die Kohle mit einem Anfluge beschlagen wird, welcher warm dunkel citronengelb, kalt schwefelgelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. Wird der gelbe Beschlag mit der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle, ohne einen Schein zu geben, wendet man aber die Reductionsflamme an, so verflüchtigt er sich mit einem azurblauen Scheine, wodurch er sich vom Wismuthbeschlag unterscheidet. Die Bleisalze sind in Wasser löslich (z. B. essigsaures, salpetersaures) oder nicht; die löslichen schmecken schrumpfend süss, röthen Lackmus; Zink, Cadmium, Zinn fällen aus der Lösung metallisches Blei nieder; die unlöslichen (schwefelsaures, phosphorsaures, chromsaures, citronensaures, kohlensaures Bleioxyd u. a. m.) werden durch mässig verdünnte Salpetersäure etwas gelöst. Wenig löslich sind ebenfalls die Haloidsalze. Es bringen daher die Auflösungen solcher Salze, deren Säuren mit Bleioxyd unlösliche Verbindungen eingehen, in den Lösungen löslicher Bleioxydsalze Niederschläge hervor, welche Verbindungen von Bleioxyd mit den bezüglichen Säuren sind. Die in Wasser unlöslichen Bleisalze sind in heisser Kali- oder Natronlauge ziemlich leicht löslich, nicht in Ammoniak. In geringster Menge löslich in mässig verdünnter Salpetersäure sind das schwefelsaure und chromsaure Bleioxyd. Letzteres wird sogar bei vorhandenem ziemlich grossen Ueberschuss an Salpetersäure vollständig gefällt, wofern nur ein Ueberschuss von chromsaurem Kali angewandt wird, weil in solchem Falle der Säureüberschuss von dem Kali des chromsauren Kali's gebunden wird, freie Chromsäure aber das chromsaure Bleioxyd nicht löst (Unterschied vom Baryt). — Schwefelwasserstoff schlägt aus den Lösungen der Bleisalze, gleichviel, ob dieselben sauer (Unterschied von den Alkali- und Erdmetallen, ferner vom Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Uran), alkalisch (Unterschied vom Zinn, Antimon, Arsen) oder neutral sind, schwarzes Schwefelblei nieder. Bei vorhandenem grossen Uebermaasse an freier Säure veranlasst Schwefelwasserstoff nur nach vorgängiger starker Verdünnung die Fällung von Schwefelblei, daher in solchem Falle die Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser, welches zugleich verdünnt, der Anwendung von Gas vorzuziehen. Der Schwefelbleiniederschlag ist in Schwefelammonium unlöslich (Unterschied vom Arsen, Antimon, Zinn), löslich in erwärmter mässig verdünnter

Bleisalze und deren Verhalten gegen Reagentien.

Salpetersäure (Unterschied vom Quecksilber). — Säurefreies Kali und Natron bringen in Auflösungen von Bleisalzen einen weissen Niederschlag hervor, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist (Unterschied vom Wismuth). Die alkalische bleihaltige Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Cyanwasserstoff weiss (Cyanblei) gefällt (Unterschied von den Metallen, welche mit Cyankalium in Wasser lösliche Doppel-Cyanverbindungen liefern, z. B. Cadmium, Kupfer, Silber, Quecksilber). — Ist die Bleioxydsalzlösung nicht sehr bedeutend verdünnt, und enthält dieselbe nicht bedeutend viel von einem Ammoniaksalz oder einer freien Säure, so ruft verdünnte Schwefelsäure darin die Bildung eines schweren weissen Niederschlages (schwefelsaures Bleioxyd) hervor (Unterschied von allen basischen Schwermetallen), welcher in heisser Salzsäure und Kaliflüssigkeit löslich ist (Unterschied vom Baryt und Strontian). Das schwefelsaure Bleioxyd wird durch Digestion mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron leicht in kohlensaures Bleioxyd übergeführt, welches nach Entfernung des entstandenen schwefelsauren Alkali's beim Uebergiessen und gelindem Erwärmen mit verdünntem concentrirten Essig sich löst zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss, durch verdünnte Iodkaliumlösung gelb gefällt wird. Der letztere Niederschlag (Iodblei) löst sich beim Erwärmen des wässerigen Gemisches auf, scheidet sich aber beim Erkalten in prachtvollen, glänzenden, goldgelben Blättchen wieder ab. Durch die Gesammtheit dieser Erscheinungen sind die Bleisalze von allen andern Metallsalzen unterschieden. **Verhalten der Bleisalze gegen Reagentien.**

Die quantitative Bestimmung des Bleies geschieht fast ausschliesslich in der Form von schwefelsaurem Bleioxyd, $PbOSO^3 = 152$, dessen Gewicht, durch 1,4615 getheilt, als Quotienten die entsprechende Menge metallischen Bleies giebt, denn $\frac{152}{104} = 1,4615$. **Quantitative Bestimmung des Bleies.**

Von pharmaceutischem Interesse sind folgende Bleiverbindungen:

1. Bleiglätte.

$PbO = 112$.

(Geschmolzenes oder verglastes Bleioxyd, *Lithargyrum, Plumbum oxydatum fusum.*)

§ 398. Die Bleiglätte ist geschmolzenes Bleioxyd, welches beim Abtreiben silberhaltigen Bleies gewonnen wird, daher auch der Name Silberglätte. Sie kommt im Handel vor in Gestalt von losen oder zusammenhängenden röthlich-gelben Schuppen, oder auch feingemahlen als schweres röthlich-gelbes Pulver. Die gemahlene Glätte dient in den pharmaceutischen Laboratorien zur Bereitung des Bleipflasters und des Bleiessigs, und muss, beson- **Bleiglätte.**

Bleiglätte. ders zu letzterer Anwendung, kupferfrei sein, was am besten durch Digistion mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak ermittelt wird, welche, davon abfiltrirt, nicht bläulich gefärbt erscheinen darf. Die Bleiglätte wird von allen Säuren, womit Bleioxyd lösliche Salze liefert, namentlich von der Salpetersäure und Essigsäure, aufgelöst, ebenso von kaustischen fixen Alkalien, namentlich von Aetzkaliflüssigkeit und Kalkwasser. Die letztere Auflösung wird zum Schwarzfärben der Haare angewandt, indem das schwefelhaltige Fett derselben die Bildung von Schwefelblei veranlasst. Reines Wasser mit Bleiglätte gekocht, löst etwas davon auf und wird dann an der Luft weisslich trübe durch Bildung von kohlensaurem Bleioxyd. Gypshaltiges Wasser löst nichts auf, wohl aber kochsalzhaltiges. Wird gemahlene Glätte mit einer verdünnten Kochsalzlösung digerirt, so wird unter Bildung von Natronhydrat 7fach-basisches Chlorblei ($PbCl\,7PbO$) erzeugt, welches geschmolzen zu einer blättrig krystallinischen goldgeben Masse (Casslergelb, Patentgelb, Turner's Gelb) erstarrt.

Deren Erkennung und Prüfung. Man erkennt die Glätte leicht an dem äusseren Ansehen und an der bedeutenden Schwere, besonders aber an dem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle, wo sie zu einem schön dunkelgelben Glase schmilzt, das mit der glühenden Kohle in Berührung mit Brausen zu einem weichen Metallkorne reducirt wird. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der ohne erhebliches Aufbrausen erfolgenden Auflösung in erwärmter, mit 8 Th. Wasser verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Aufbrausen verräth Kohlensäure; ein erheblicher unlöslicher Rückstand verräth fremde, in Salpetersäure unlösliche Beimengungen, so wie eine bläuliche oder grünliche Farbe der Auflösung auf Kupfer hinweist.

2. Mennige.

Pb^3O^4.

(*Minium, Sandix, Plumbum hyper-oxydatum rubrum.*)

Mennige. § 399. Wird fein zertheiltes Bleioxyd (Massicot, gemahlene Glätte) beim Zutritte der Luft in eigens dazu construirten Oefen erhitzt (gebrannt), und zwar bei einer Temperatur, welche die Schmelzhitze des Bleioxyds noch nicht erreicht, so absorbirt es noch 2—2$^1/_2$ % Sauerstoff, und verwandelt sich in ein nach dem Erkalten gelbrothes Pulver, welches im Wesentlichen eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd ist ($2PbO, Pb^2O^3$ oder $PbO\,Pb^2O^3$). Das Bleisesquioxyd kann auch an und für sich gewonnen werden, wenn man zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd Kalilösung zusetzt, bis der Anfangs entstandene Niederschlag (Bleioxydhydrat) wieder aufgelöst ist, und zu dieser Lösung so lange Chlornatron zufügt, als dadurch noch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Es ist ein röthlich-gelbes Pulver.

Bleisesquioxyd.

Die Mennige ist ein schweres Pulver von rother, etwas ins Gelbe spielender Farbe, wird beim Erhitzen dunkel, nimmt aber beim Erkalten die gelb-rothe Farbe wieder an, geht in Rothglühhitze durch Verlust von Sauerstoff wieder in Oxyd über, löst sich in Salpetersäure unter Zersetzung und Hinterlassung von braunem Hyperoxyd (PbO^2), entwickelt mit Salzsäure Chlor, verhält sich auf der Kohle vor dem Löthrohre der Bleiglätte ähnlich. Eigenschaften,

Man erkennt die Mennige als solche an der Schwere, dem äusseren Ansehen, dem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre und gegen Salpetersäure. Um die Reinheit zu ermitteln, verdünnt man in einem Probircylinder etwas Salpetersäure mit gleichviel Wasser, setzt etwas Kleesäure zu und dann kleine Prisen von dem zu prüfenden Präparate unter gleichzeitigem gelinden Erwärmen — es muss vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen. Erkennung und Prüfung der Mennige.

3. Bleiweiss.

(*Cerussa.*)

§ 400. Die unter dem Namen Bleiweiss allgemein bekannte weisse Farbe ist eine Verbindung aus kohlensaurem Bleioxyd mit abweichenden Mengen von Bleioxydhydrat, je nach der Gewinnungsweise. Am häufigsten kommt die Verbindung $2PbOCO^2$, PbOHO vor. Es wird im Grossen dargestellt, entweder indem man spiralförmig gerollte Bleiplatten in bedeckten Töpfen der Einwirkung von Essigdämpfen aussetzt (holländische Methode), oder indem man in eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd Kohlensäuregas leitet (französische Methode), oder endlich indem man fein gepulverte Glätte unter Zusatz von ungefähr 1 % Bleizucker mit Wasser zu einer feuchten Masse anrührt und dann in einem Apparate, welcher mit einer Vorrichtung zum unausgesetzten Umrühren versehen ist, über diese Masse Kohlensäuregas leitet (englisches Verfahren). — Bei diesen sämmtlichen Proceduren spielt die Essigsäure eine wesentliche vermittelnde Rolle durch Bildung von basischem Salz, welches, durch die Kohlensäure zersetzt, sich immer von Neuem erzeugt, so lange als noch säurefreies Oxyd vorhanden ist, daher man auch in diesen Sorten Bleiweiss immer Spuren von überbasischem essigsauren Bleioxyd antrifft. Die Ameisensäure, welche mit Bleioxyd keine basische Verbindung eingeht, kann, wie Pelouze gezeigt hat, aus diesem Grunde auch die Essigsäure nicht vertreten. Bleiweiss.

Unter dem Mikroskope bieten diese Bleiweisssorten nichts Krystallinisches dar, sondern verhalten sich als Aggregate von höchst feinen amorphen Körnern. Dagegen ist der Niederschlag, welchen man durch Fällung einer verdünnten Lösung eines Bleioxydsalzes mit einem kohlensauren Alkali erhält, krystallinisch. Derselbe besteht übrigens ebenfalls aus kohlensaurem Bleioxyd Es zeigt keine krystallinische Structur.

und wechselnden Mengen Bleioxydhydrat, je nach der Verdünnung der angewandten Lösung und je nachdem kalt oder warm verfahren worden ist. Nur bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniumoxyd ist es möglich, neutrales kohlensaures Bleioxyd, $PbOCO^2$, zu gewinnen. — Im Handel kommt übrigens das Bleiweiss sehr häufig mit fremden weissen Substanzen, besonders Schwerspath, Gyps, Kreide und wohl auch schwefelsaurem Bleioxyd versetzt vor, daher auch die grossen Preisunterschiede. Solches Bleiweiss ist zu pharmaceutischen Zwecken ganz unanwendbar. Gutes Bleiweiss muss in verdünnter Salpetersäure und in verdünnter Kalilauge vollständig löslich sein (vgl. unten).

Neutrales kohlensaures Bleioxyd.

Erkennung und Prüfung des Bleiweisses.

Man erkennt das Bleiweiss am schnellsten an seinem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle: zunächst wird es gelb, schmilzt, wird, mit der glühenden Kohle in Berührung kommend, zu Metallkörnern reducirt und die Kohle bedeckt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge. Nach dem Erkalten sind die Metallkörner weich, lassen sich schneiden und platt schlagen. — Stark mit Erdsalzen versetztes Bleiweiss schmilzt vor dem Löthrohre nur schwierig oder gar nicht, liefert nur bei Zusatz von kohlensaurem Natron zu der Probe deutlich wahrnehmbare Metallkörner. Bei gänzlicher Abwesenheit von bleiischen Substanzen fehlt der gelbe Anflug. Auf nassem Wege ermittelt man die Reinheit am besten mittelst Salpetersäure (*a*) und Aetzkaliflüssigkeit (*b*).

a) Man verdünnt in einem Probircylinder etwas reine Salpetersäure mit Wasser, erwärmt etwas und fügt dann kleine Portionen von dem zu prüfenden Präparate hinzu — es muss unter starkem Brausen ohne allen Rückstand löslich sein, gegenfalls enthält es in verdünnter Salpetersäure unlösliche Einmengungen, als Gyps, Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd.

b) Man verfährt ganz in gleicher Weise mit Anwendung von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit — auch hier muss eine vollständige Auflösung erfolgen, gegenfalls sind in Kalilauge unlösliche Einmengungen vorhanden, als Kreide, Gyps, Schwerspath.

4. Essigsaures Bleioxyd.

Das essigsaure Bleioxyd ist in zwei verschiedenen Zuständen officinell, nämlich als krystallisirtes neutrales und als flüssiges basisches Salz.

Bleizucker.

§ 401. Das krystallisirte neutrale essigsaure Bleioxyd, *Plumbum aceticum*, *Acetas plumbicus*, auch Bleizucker, *Saccharum Saturni*, genannt, $= PbO\bar{A}c\,3HO = 190$, wird in eigenen Fabriken im Grossen dargestellt durch Behandlung von Bleiglätte mit destillirtem Essig. Es kommt gegenwärtig im Handel in ausgezeichneter Reinheit vor, daher eine weitere Reinigung in

pharmaceutischen Laboratorien unnöthig und auch in vielen Beziehungen nicht rathsam ist.

Das reine essigsaure Bleioxyd bildet farblose wasserhelle Tafeln, Säulen oder Nadeln (2- und 1gliedrig), welche in 100 Th. 58,95 Bleioxyd, 26,84 Essigsäure und 14,21 Wasser enthalten, in trockener warmer Luft oberflächlich verwittern, dabei Wasser und etwas Essigsäure verlieren und Kohlensäure aufnehmen, so dass das Salz dann mit Wasser eine trübe Lösung liefert. Bei 75,5° C. schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, welches bei allmälig bis 100° C. gesteigerter Erwärmung endlich vollständig entweicht. Die Krystalle lösen sich in 2 Th. kaltem, in gleichviel Wasser von 40° C. und in dem halben Gewichte kochenden Wassers. Die Lösung röthet Lackmus. Sie sind auch in Weingeist, nicht aber in Aether löslich. Die verdünnte wässerige Lösung wird bei Abhaltung aller Kohlensäure durch Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser nicht getrübt, nimmt an der Luft Kohlensäure auf und wird trübe; durchströmendes Kohlensäuregas wirkt noch viel kräftiger — es fällt kohlensaures Bleioxyd nieder und Essigsäure wird frei. Die Zersetzung ist um so reichlicher, je verdünnter die Lösung ist. Bleizucker.

Setzt man entwässertes essigsaures Bleioxyd in einer Retorte einer allmälig und gleichmässig wirkenden Hitze aus, so kommt es bei 280° in Fluss und beginnt bei etwas gesteigerter Hitze zu sieden, indem unter Zersetzung eines Theils des Salzes Kohlensäure und Aceton entweichen. Zuletzt tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit plötzlich zu einer porösen weissen Masse erstarrt, welche zweidrittel- oder anderthalbbasisches essigsaures Bleioxyd ist. Dieser Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: Dessen Verhalten in der Wärme.

$$3(PbOC^4H^3O^3) = (3PbO2C^4H^3O^3) + CO^2 + \overbrace{C^3H^3O}^{\text{Aceton.}}.$$

Das anderthalbbasische essigsaure Bleioxyd (*Acetas sesquiplumbicus*) ist in Wasser leicht löslich und schiesst aus der bei abgehaltener Luft bis zur Syrupsdicke abgedampften Auflösung nach einiger Zeit in perlmutterglänzenden, blätterigen Krystallen an, welche 1 Aeq. Wasser enthalten.

Das flüssige basische essigsaure Bleioxyd, *Liquor Plumbi hydrico-acetici Ph. Bor., Plumbum aceticum basicum solutum Ph. Austr.,* allgemein unter dem Namen Bleiessig, *Acetum Plumbi s. plumbicum s. saturninum* bekannt, wird durch Digestion einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit gemahlener kohlensäurefreier Bleiglätte gewonnen. Das in der Flüssigkeit enthaltene Bleisalz ist im Wesentlichen ein Gemeng aus zwei- und anderthalbbasischem essigsauren Bleioxyd in wechselnden Verhältnissen, je nach den relativen Quantitäten, in welchen beide Materialien genommen werden, denn es zeigen die verschiedenen Bleiessig.

Pharmakopöen in dieser Beziehung wenig Uebereinstimmung. So ist z. B. nach der *Ph. Austr.* das Verhältniss des Bleizuckers zum Bleioxyd wie 2 : 1, nach der *Ph. Bor.* wie 3 : 1.

Bleiessig. Der Bleiessig reagirt gegen Pflanzenfarben alkalisch (die Auflösung des Bleizuckers reagirt sauer) und fällt nicht allein alle vegetabilischen Auszüge, welche schon vom neutralen Salze gefällt werden, sondern auch noch mehrere andere, welche durch letzteres keine Veränderung erleiden, so die Aufgüsse von Leinsamen und Eibischwurzel und die Auflösung des arabischen Gummi's. Der letztere Niederschlag ist in einem Uebermaasse der Gummilösung löslich. In Berührung mit der Luft nimmt der Bleiessig leicht Kohlensäure auf und wird durch Abscheidung von kohlensaurem Bleioxyd trübe. Dasselbe findet ebenfalls beim Verdünnen mit destillirtem Wasser, in Folge des nie fehlenden Kohlensäuregehalts dieses letzteren statt. Diese trübe Mischung Bleiwasser. ist unter dem Namen Bleiwasser, Goulard'sches Wasser, bekannt. Wird zur Verdünnung nicht destillirtes, sondern gemeines Wasser angewandt, so ist die Trübung noch viel stärker in Folge des Gehalts des gemeinen Wassers an Salzen, welche das essigsaure Bleisalz zersetzen, so besonders Schwefelsäure- und Kohlensäuresalze.

Erkennung des essigsauren Bleioxyds. Man erkennt das krystallisirte essigsaure Bleioxyd zunächst an seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt, giebt entzündliche Dämpfe aus und endlich glänzende, nach dem Erkalten weiche Metallkörner. In einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, entweichen durch den Geruch leicht erkennbare Essigsäuredämpfe, und es entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag, welcher beim Aufgiessen von Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird. — Die Reinheit geht hinreichend aus dem äusseren Ansehen und der Farblosigkeit der wässerigen Lösung hervor. Aehnlich verhält sich der Bleiessig, welcher jedoch, wie schon erwähnt, Curcumapapier bräunt.

46. Wismuth.

Bi = 104 oder Bi = 208.

(*Bismuthum, Marcasita.*)

Wismuth. § 402. Das Wismuth ist schon lange bekannt, doch wurde es in früheren Zeiten häufig mit dem Zinn, Blei, Antimon verwechselt, wie denn auch der noch gegenwärtig für dasselbe gebräuchliche Name Marcasita ehemals sehr verschiedenen Substanzen von metallischem Ansehen gegeben wurde. Es findet sich nicht besonders häufig vor, doch meistens gediegen, seltener vererzt, nämlich durch Sauerstoff im Wismuthocker, durch Schwefel im Wismuthglanz und mehreren Schwefelmetallen zweiter Ordnung, als im Nickelwismuthglanz, Kupferwismutherz, Nadelerz

und Wismuthbleierz, endlich auch durch Tellur im Tellurwismutherz. Das meiste im Handel vorkommende Wismuth wird aber in Sachsen durch Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus der Gangart ausgebracht. Auch bei der Smaltebereitung mit Anwendung von wismuthhaltigen Kobalterzen wird Wismuth als Nebenproduct gewonnen.

Reinigung des Wismuths.

Das Wismuth des Handels ist übrigens selten chemisch rein, sondern mehrentheils durch kleine Mengen fremder Metalle (Kupfer, Arsen, Eisen, Nickel) und Schwefel verunreinigt. Die Reinigung geschieht am zweckmässigsten durch Umschmelzen mit einem Gemisch aus Salpeter und Kochsalz. Durch den Salpeter werden die leichter oxydirbaren Einmengungen oxydirt und gehen dann in die alkalische salzige Schlacke über. Das Kochsalz hat vorzugsweise die Vermehrung der Berührungspunkte zum Zwecke. Man verwandelt zu diesem Behufe das zu reinigende Metall in Pulver, mischt dieses mit $^1/_4$ seines Gewichtes eines Gemisches aus gleichviel salpetersaurem Kali und wasserleerem Kochsalz und trägt die vorher etwas erwärmte Mischung löffelweise in einen zwischen Kohlen bis nahe zum Glühen erhitzten Tiegel ein. Sobald Alles eingetragen und das Ganze im Fluss sich befindet, taucht man eine vorher stark erwärmte lange irdene Pfeife mit starkem Stiele mit dem Kopfe in die Flüssigkeit und sucht mittelst derselben die Gemengtheile in möglichst vervielfältigte wechselseitige Berührung zu bringen und so die Oxydation der fremden Einmengungen und deren Uebergang in die alkalische und salzige Schlacke zu veranlassen. Man lässt nach einiger Zeit das Ganze in dem Tiegel erkalten, zerschlägt dann den Tiegel und trennt das Metall von der aufliegenden Salzmasse, oder man giesst den Tiegel in einen bereitstehenden eisernen Mörser oder Giessbuckel aus.

Eigenschaften des reinen Wismuths.

Das Wismuth hat eine charakteristische röthlich-weisse Farbe, erscheint auch sehr häufig oberflächlich schön farbig angelaufen, was jedoch bei reinem Wismuth nicht der Fall ist; es ist stark glänzend, zeigt ein ausgezeichnet krystallinisch-blättriges Gefüge, krystallisirt überhaupt sehr leicht in Würfeln und Rhomboëdern, ist spröde und leicht pulverisirbar, spec. Gewicht = 9,7—9,8, Schmelzpunkt 264° C., besitzt die merkwürdige Eigenschaft, den Schmelzpunkt anderer Metalle, besonders des Zinns und des Bleies, bedeutend zu erniedrigen, daher seine Anwendung zu den sogenannten leichtflüssigen Metallgemischen (Newton's Metall: 8 Wismuth, 5 Blei, 3 Zinn, schmilzt bei $94^1/_2$° C.; Rose's Metall: 5 Wismuth, 3 Blei und 2 Zinn, schmilzt bei $91^2/_3$° C., werden noch 2 Quecksilber zugefügt, so ist der Schmelzpunkt noch weit niedriger, nämlich 55° C.). Flüssiges Wismuth zeigt beim Erstarren ein ähnliches Verhalten wie Wasser, es dehnt sich aus, ebenso auch die eben genannten Legirungen. Durch diese Eigenthümlichkeiten, niedrigen Schmelzpunkt und Ausdehnung beim

Wismuth. Erstarren, wird die nützliche Anwendung dieser Legirungen zur Anfertigung von Cliché's, Stereotypplatten u. s. w. bedingt.

In schwacher Weissglühhitze kommt das Wismuth in's Sieden und liefert bei Luftabschluss Dämpfe, welche zu Blättchen erstarren, bei Luftzutritt aber sich entzünden und mit bläulicher Flamme zu gelbem Oxyd verbrennen; es zersetzt weder kaltes, noch siedendes, noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber, wenn man in Weissglühhitze Wasserdämpfe darüber strömen lässt. Am kräftigsten wird es durch Salpetersäure oxydirt, welche dadurch zum Theil zu Stickoxyd reducirt wird, während das gebildete Metalloxyd sich mit einem Theil unverändert gebliebener Salpetersäure zu salpetersaurem Wismuthoxyd löst.

Wismuthsalze. § 403. Das **Wismuthoxyd**, Bi^2O^3, bildet die Grundlage der **Wismuthsauerstoffsalze**, welche bei ungefärbter Säure farblos sind, giftig wirken, beim Glühen die Säure abgeben, wenn diese flüchtig ist; mit kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, ein nach dem Erkalten sprödes Metallkorn liefern, während die Kohle sich mit einem Anfluge von Wismuthoxyd beschlägt, welcher warm dunkelorangegelb, nach dem Erkalten citrongelb und in dünnen Lagen bläulich-weiss erscheint. Wird dieser Beschlag mit der Reductionsflamme behandelt, so verschwindet er, ohne die äussere Flamme zu färben, wodurch er sich von dem Beschlage des Bleioxyds unterscheidet. Die Wismuthsalze, ebenso auch die concentrirte salpetersaure Wismuthoxydlösung, welche nicht allzuviel freie Säure enthält, werden durch Wasser zersetzt, das Wasser nimmt freie Säure auf, worin etwas von dem Salze gelöst ist, während ein basisches Salz zurückbleibt, welches die Mischung milchig macht. Es ist dieses Verhalten für die Wismuthsalze charakteristisch. Aufgelöste Weinsteinsäure hebt die Trübung nicht auf (Unterschied vom Antimon), wohl aber freie Salpetersäure; hat man in letzterem Falle nicht allzuviel Salpetersäure angewandt, so wird die klare Flüssigkeit beim Zusatz von aufgelöstem Kochsalz abermals getrübt; der Niederschlag, basisches Chlorwismuth, wird aber durch ein Uebermaass von Kochsalzlösung gelöst. In sauren wismuthhaltigen Flüssigkeiten bringt Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth hervor (Unterschied vom Zink, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel); der Niederschlag wird durch Schwefelammonium nicht gelöst (Unterschied vom Arsen, Zinn, Antimon), wohl aber durch erwärmte mässig verdünnte Salpetersäure (Unterschied vom Quecksilber). Die Wismuthlösung wird ferner gefällt durch eine Auflösung von säurefreiem Kali; der weisse Niederschlag, Wismuthoxydhydrat, wird durch einen Ueberschuss der Kalilösung weder vor (Unterschied vom Blei), noch bei nachherigem Zusatze von Blausäure (Unterschied vom Cadmium) gelöst. Wird aber zu der alkalischen Mischung etwas Traubenzucker zugesetzt und das Ganze eine Zeitlang im

Deren Verhalten gegen Reagentien.

Wasserbade digerirt, so wird das Wismuthoxyd zu Metall reducirt, das als schweres schwarzes Pulver sich am Boden des Gefässes ansammelt, während die darüber stehende Flüssigkeit braun gefärbt erscheint. Durch Ammoniak wird aus Wismuthlösungen ebenfalls Wismuthoxydhydrat gefällt, welches in überschüssigem Ammoniak und in kohlensaurem Ammoniak unlöslich ist (Unterschied vom Cadmium und Kupfer). — Aufgelöstes zweifach-chromsaures Kali veranlasst in der schwachsauren Lösung eines Wismuthsalzes einen gelben Niederschlag von basisch-chromsaurem Wismuthoxyd, Bi^2O^3,CrO^3 (Unterschied vom Cadmium, welches nicht gefällt wird), welches durch Kalilösung (Unterschied vom Blei) und bei vorhandenem Uebermaasse an chromsaurem Kali nicht durch verdünnte Salpetersäure (Unterschied vom Baryt) gelöst wird. — Zink, Zinn, Cadmium, Blei, Eisen, Kupfer schlagen das Wismuth aus seinen Lösungen metallisch nieder, wogegen Quecksilber, Silber, Gold und Platin aus Lösungen durch metallisches Wismuth ausgefällt werden. Das Wismuthoxyd und an dessen Stelle auch das basische salpetersaure Salz werden zur Bereitung von Flüssen für die Glasmalerei und zum Auftragen des Goldes beim Vergolden von Porcellan benutzt. Verhalten der Wismuthsalze gegen Reagentien.

Ausser dem Wismuthoxyd ist noch ein Wismuthoxydul, BiO, und eine Wismuthsäure, Bi^2O^5, dargestellt worden, welche letztere mit Wismuthoxyd in verschiedenen Verhältnissen verbunden verschiedene intermediäre Oxyde zweiter Ordnung liefert. — Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht in der Form von Wismuthoxyd ($Bi^2O^3 = 232$), oder von basisch-chromsaurem Wismuthoxyd ($Bi^2O^3,CrO^3 = 284$), oder auch als metallisches Wismuth nach geschehener Reduction mittelst Traubenzucker und Alkali. Quantitative Bestimmung

Pharmaceutisch wichtig ist:

1. Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

$Bi^2O^3 3NO^5, 3Bi^2O^3 9HO$ oder $4Bi^2O^3 3NO^5 9HO = 1171$.

(*Bismuthum oxydato-nitricum praecipitatum, Bismuthum hydrico-nitricum, Nitras quadri-bismuthicus cum Aqua.*)

§ 404. Man wägt in eine passende Porcellanmensur 4 Th. reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., stellt einen durchlöcherten porcellanenen Filtrirtrichter von solcher Weite und Tiefe in die Mensur, dass dessen Spitze 3—4 Zoll in die Säure taucht, schüttet hierauf 1 Th. Wismuthmetall in groben Stücken in den Trichter und lässt das Ganze an einem Orte, wo die sich bildenden salpetrigsauren Dämpfe nicht lästig fallen, bis zur vollständigen oder fast vollständigen Auflösung des Metalls stehen. Die Auflösung selbst geht vor sich, indem das Metall auf Kosten eines Viertels der angewandten Salpetersäure sich in Oxyd verwandelt, welches von der übrigen Säure als normales salpeter- Wismuthniederschlag

Wismuth und Salpetersäure.

saures Wismuthoxyd gelöst wird, während jener Antheil Säure, welcher die Oxydation des Metalls bewirkt hat, dadurch zu Stickstoffoxyd reducirt worden, das in die Luft entweicht, wo es sich durch Sauerstoffaufnahme in Untersalpetersäure umwandelt, nämlich:

$$\overbrace{Bi^2}^{208} + 4\overbrace{(NO^5 + 142\,Aq.)}^{784} = (Bi^2O^3 3NO^5 + Aq.) + NO^2.$$

Der Ueberschuss an Salpetersäure ist nothwendig, um das entstandene normale Wismuthsalz in dem Wasser, womit ursprünglich die Salpetersäure verdünnt war, aufgelöst zu erhalten. Auch geht während des Auflösens ein Theil Salpetersäure durch Verdunstung verloren.

Salpetersaures Wismuthoxyd

Man verdünnt hierauf die Auflösung mit soviel Wasser, als sie, ohne trübe zu werden, verträgt, lässt absetzen, giesst dann in eine Porcellanschaale klar ab und filtrirt den letzten Antheil durch Fliesspapier. Die klare Flüssigkeit lässt man in der Porcellanschaale im Sandbade langsam verdunsten und durch Erkalten krystallisiren. Die Krystalle, welche wasserhaltiges normales salpetersaures Wismuthoxyd = $Bi^2O^3 3NO^5 9HO$ sind, lässt man in einem Trichter abtropfen, zerreibt sie dann in einem Porcellanmörser mit Ausguss mit der vierfachen Menge destillirten Wassers, wozu man $^1/_6$ vom Gewichte der Krystalle Salpetersäure zugesetzt, zu einer gleichmässigen Flüssigkeit und giesst diese unter Umrühren mit einem Glasstabe in soviel heisses destillirtes Wasser, als dem 21fachen vom Gewichte der Krystalle entspricht. Man lässt den feinen, krystallinisch-schuppigen, blendend weissen Niederschlag absetzen, giesst dann die überstehende klare saure Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit kaltem destillirtem Wasser, lässt von Neuem absetzen u. s. w. Nach 3 bis 4maliger Erneuerung des Wassers sammelt man den Niederschlag in einem Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt abtropfen, übergiesst noch einige Male mit destillirtem Wasser, vertheilt ihn endlich auf unglasirte Thonplatten und lässt ihn in mässiger Wärme trocken werden.

und Wasser.

Die Ausbeute beträgt nahe soviel, als man Metall angewandt, das Product ist vollkommen rein, wenn auch zu dessen Bereitung käufliches Metall angewandt worden war. Das Arsen ist als arsenigsaures Wismuthoxyd beim Verdünnen mit Wasser niedergeschlagen worden, die anderen Metalle sind in der sauren Flüssigkeit zurückgeblieben. Hatte man reines Wismuth angewandt, was jedenfalls immer vorzuziehen ist, so kann aus dieser das darin zurückgebliebene Oxyd mittelst reinen kohlensauren Natrons als basisches kohlensaures Salz niedergeschlagen werden, welches beim Erhitzen reines Wismuthoxyd liefert.

Das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd ist ein weisses, aus mikroskopischen, atlasglänzenden, zarten, krystallinischen Schup-

pen bestehendes Pulver, in 100 Th. 79,2 Wismuthoxyd, 13,8 Salpetersäure und 7,0 Wasser enthaltend, in Wasser unlöslich, mit mässig verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure klare Auflösungen liefernd, welche durch Wasser sich trüben. Feuchtes Lackmuspapier wird dadurch geröthet. Allmälig bis zum Glühen erhitzt, giebt es Salpetersäure (zersetzte) und Wasser ab und hinterlässt reines Oxyd in Gestalt eines blass citronengelben Pulvers, welches in stärkerer Glühhitze schmilzt, sich aber nicht verflüchtigt.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd an seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs theils für sich allein, theils in Verbindung mit Soda: für sich allein erhitzt, entwickelt es röthliche Dämpfe; mit Soda erhitzt, liefert es Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind. — Um die Reinheit zu ermitteln, verfährt man, wie folgt:

a) man übergiesst in einem Probircylinder 15—20 Grane von dem Präparate mit der 8 — 10fachen Menge destillirtem Essig, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt, süsst den Rückstand im Filter mit etwas destillirtem Essig aus, fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas in Ueberschuss, filtrirt vom Schwefelwismuth ab und lässt das Filtrat in einem Platin- oder Porcellanschälchen verdunsten — es darf Nichts zurückbleiben, gegenfalls sind fremde, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare Substanzen (Magnesia, Kalk u. dergl.) vorhanden;

b) man erwärmt in einem Probircylinder etwas officinelle Salpetersäure bis zum Sieden und setzt in kleinen Portionen von dem Präparate zu, so lange als es noch aufgelöst wird, was Anfangs vollständig geschehen muss, gegenfalls würde das Präparat mit in Salpetersäure unlöslichen Körpern (z. B. Schwerspath) verfälscht sein;

c) man verdünnt die salpetersaure Lösung mit destillirtem Essig und prüft portionenweise mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds und salpetersauren Baryts — es darf in keinem Falle eine Trübung eintreten, welche im ersten Falle auf Salzsäure, im zweiten auf Schwefelsäure hinweisen würde;

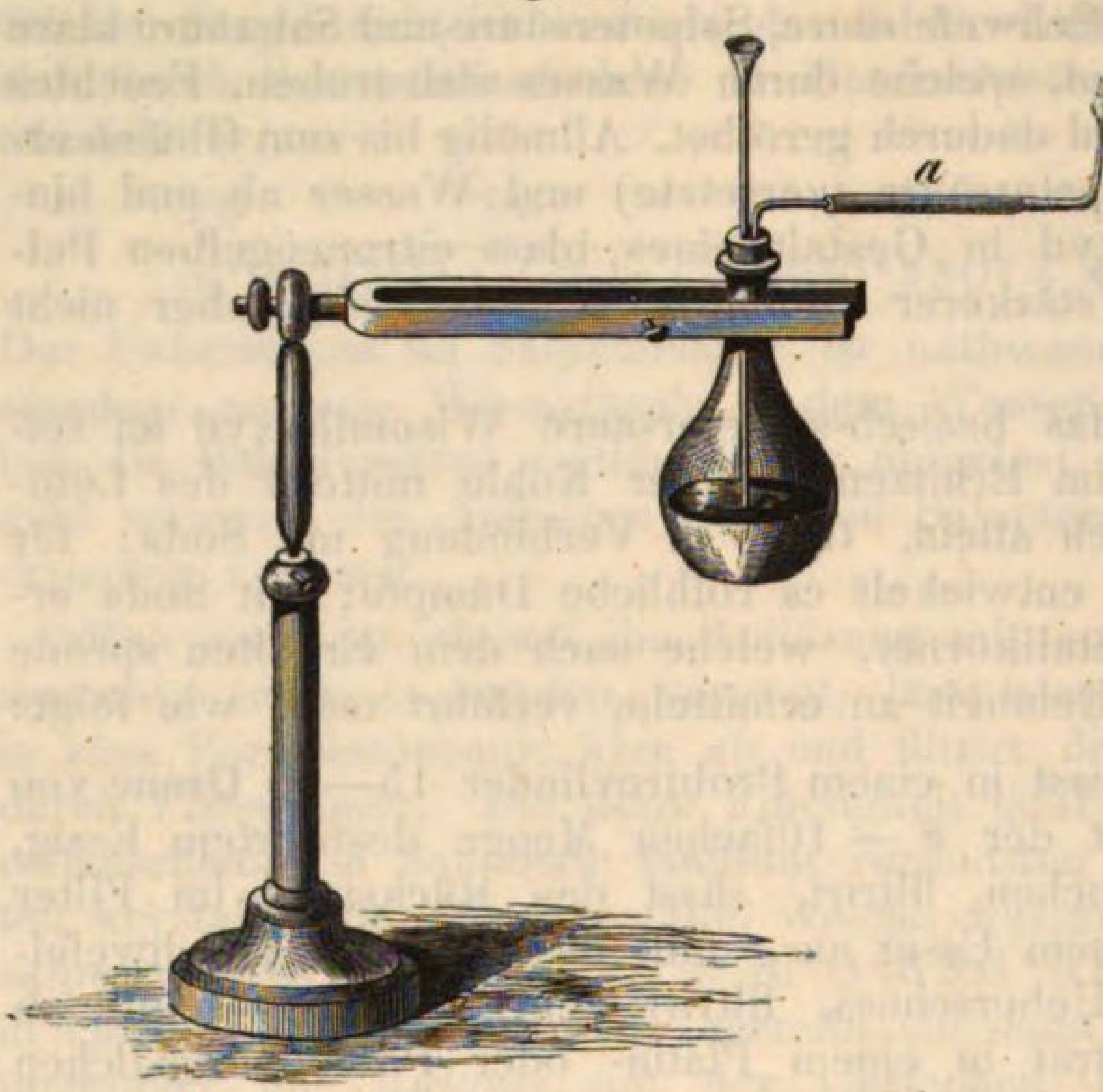
d) man erwärmt in einem Probircylinder etwas verdünnte reine Aetzkalilösung bis zum Sieden, setzt dann von dem Präparate hinzu, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder eine weisse, noch eine farbige Trübung eintreten — die erstere würde Zink, die letztere Blei andeuten;

e) man vermischt etwas von dem Präparat mit kohlensaurem Natron und erhitzt das Gemisch auf der Kohle vor dem Löthrohr — es darf nicht im mindesten ein knoblauchartiger Geruch (Arsen) zum Vorschein kommen. Mit noch grösserer Sicherheit kann man sich von der Abwesenheit des Arsens überzeugen, in-

Prüfung des Wismuthniederschlags auf Arsen.

dem man 25—30 Gr. von dem Präparate mit der vierfachen Menge wasserleeren kohlensauren Natrons mischt, die Mischung in einem Porcellantiegel über der Weingeistlampe schmilzt, nach dem Erkalten den Rückstand mit Wasser auszieht, filtrirt, das Filtrat in einem Porcellanschälchen mit doppelt soviel reiner concentrirter Schwefelsäure, als man kohlensaures Natron angewandt,

Fig. 104.



vorsichtig versetzt, die Mischung bis zur Austreibung aller Salpetersäure erhitzt, dann mit Wasser aufnimmt und die Lösung nun in den, reines Zink und verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Apparat (Fig. 104) giesst, das ausströmende Wasserstoffgas entzündet und einen Porcellanscherben darüber hält — bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein schwarzer Flecken.

2. Baldriansaures Wismuthoxyd.

$Bi^2O^3\overline{Va}\ 2HO = 343.$

(*Bismuthum valerianicum.*)

Baldriansaures Wismuthoxyd.

§ 405. Drei Theile basisch-salpetersaures Wismuthoxyd werden in einem passenden Glasgefässe mit einem Gemische aus anderthalb Theilen Aetzkaliflüssigkeit von 1,13 spec. Gewichte und doppelt soviel Wasser übergossen, ohne Erwärmung, aber unter öfterem Umschütteln eine Zeitlang digerirt, darauf mit vielem Wasser verdünnt und absetzen gelassen. Man giesst die klare Flüssigkeit ab, giesst noch einmal Wasser auf, lässt abermals absetzen und giesst wieder ab. Das also gewonnene Wismuthoxydhydrat giesst man endlich in eine Porcellanschaale über und fügt endlich 1 Th. hydratische Baldriansäure hinzu. Man lässt das Gemisch unter zuweiligem Umrühren durch 24 Stunden stehen, bringt dann die breiige Masse auf eine unglasirte Thonplatte und lässt trocken werden.

Das baldriansaure Wismuthoxyd ist ein weisses Pulver, stark nach Baldriansäure riechend, in Wasser unlöslich, löslich in Salpetersäure und Salzsäure. Die salpetersaure Lösung darf nicht auf Salzsäure und Schwefelsäure reagiren, was sich in ähnlicher Weise wie bei dem vorhergehenden Präparate ermitteln lässt, und die salzsaure nicht auf Salpetersäure. Es enthält in 100 Th. 67,64 Wismuthoxyd, 27,11 Baldriansäure und 5,25 Wasser.

47. Zinn.

Sn = 58.

§ 406. Das **Zinn** ist schon sehr lange bekannt, obwohl sein Vorkommen ein ziemlich beschränktes ist, es auch niemals gediegen sich vorfindet. Die ergiebigsten Zinnminen sind die von Cornwall in England, ferner auf der Halbinsel Malacca und der Insel Banka in Indien und die des sächsischen und böhmischen Erzgebirges. Das wichtigste Zinnerz ist der **Zinnstein** (Zinnoxyd); es wird zerkleinert, durch Waschen von fremden Gesteinen und Erzen möglichst befreit, dann in Schacht- oder Flammenöfen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen und das gewonnene Metall durch aussaigerndes Umschmelzen bei gelinder Hitze gereinigt. Das im Handel vorkommende Zinn ist niemals ganz rein, sondern immer durch einen grösseren oder geringeren Gehalt an fremden Metallen (Blei, Kupfer, Arsenik), welche beim Auflösen desselben in Chlorwasserstoffsäure in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückbleiben, verunreinigt. Am reinsten ist das Malaccazinn und das englische Blockzinn; die meisten Verunreinigungen enthält das sächsische und das böhmische Bergzinn. Chemisch-reines Zinn erhält man durch Erhitzen von mittelst Salpetersäure bereitetem reinen Zinnoxyd im Kohlentiegel. **Vorkommen und Gewinnung.**

Das reine Zinn hat eine fast silberweisse Farbe, ist weich und geschmeidig und lässt sich zu dünnen Blättern (Zinnfolie, Stanniol) auswalzen. Es knistert beim Biegen mit einem eigenthümlichen Laute (das Schreien des Zinns) und riecht beim Reiben, besonders mit schweissigen Fingern, etwas unangenehm. Das spec. Gewicht ist = 7,29, der Schmelzpunkt bei 228° C. Es ist auch in der stärksten Hitze kaum flüchtig, wird es aber bei Luftzutritt bis zur Weissglühhitze erhitzt, so verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Zinnoxyd; bei niederer Temperatur bedeckt es sich mit einem grauweissen Pulver, welches, hinweggeschoben, sich immer wieder erneuert (Zinnasche) und ein Gemenge von Oxyd und Metall ist. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Zinn in feuchter Luft und in lufthaltigem Wasser nur sehr wenig verändert, daher auch seine Anwendung zur Anfertigung von Geräthen aller Art und zum Ueberziehen (Verzinnen) von leicht oxydirbaren Metallen, als des Kupfers und Eisens. Wird über rothglühendes Zinn Wasserdampf geleitet, so wird **Eigenschaften des reinen Zinns.**

Zinn und Säuren.

Wasserstoff entbunden und das Metall oxydirt. Mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung, veranlasst es ebenfalls die Zersezzung von Wasser, obwohl sehr langsam, und es entsteht unter Entwickelung von Wasserstoffgas schwefelsaures Zinnoxydul. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme sehr kräftig auf das Zinn, es entweicht schwefelige Säure und entsteht ebenfalls Oxydulsalz. Sehr verdünnte Salpetersäure löst das Zinn ohne Gasentwickelung auf; die Auflösung enthält salpetersaures Zinnoxydul und ausserdem salpetersaures Ammoniumoxyd, indem die Oxydation gleichzeitig auf Kosten der Säure und des Wassers vor sich geht, nämlich:

$$8Sn + 10NO^5 + 4HO + Aq. = 8SnO\,NO^5 + NH^4O, NO^5 + Aq.$$

Concentrirte Salpetersäure greift das Zinn mit grosser Heftigkeit an; es entsteht unter Entwickelung von Stickoxydgas Zinnoxydhydrat, welches von der Säure nicht gelöst wird, die Flüssigkeit enthält aber ebenfalls salpetersaures Ammoniumoxyd. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure ist für das Zinn charakteristisch und kann zur Trennung desselben von vielen andern Metallen benutzt werden, so besonders vom Blei, womit das Zinn sehr häufig legirt vorkommt, da das Blei von Salpetersäure oxydirt und aufgelöst wird. Verdünnte organische Säuren greifen das Zinn nur sehr wenig an; nur dann, wenn dieselben bei gleichzeitigem Luftzutritte längere Zeit damit in Berührung sind, wird etwas Zinnoxydul aufgelöst, welches jedoch nach längerer Zeit als schlammiges Zinnoxydhydrat sich niederschlägt.

Zinn und Salzsäure.

§ 407. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Zinnchlorür ($SnCl$) auf; die Auflösung geht aber verhältnissmässig langsam vor sich, wenn die Säure verdünnt und kalt angewandt wird. Bei Anwendung von concentrirter und erwärmter Salzsäure dagegen ist die Einwirkung ziemlich energisch, und aus der durch Verdunsten concentrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von wasserhaltigem Zinnchlorür ($SnCl\,2HO$) ab. Dieses wird behufs der Verwendung in der Färberei im Grossen dargestellt und kommt unter dem Namen Zinnsalz in den Handel. Es muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich hierdurch zum Theil in basisches Chlorid umwandelt, welches bei der Behandlung des Zinnsalzes mit Wasser ungelöst bleibt. — Wird zu einer Zinnchlorürlösung eine Auflösung von Kalihydrat zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, das durch einen Ueberschuss von Kali gelöst wird. Beim Erwärmen dieser Lösung wird wasserleeres Zinnoxydul, SnO, in Gestalt eines schwarzen oder schwarzbraunen Pulvers abgeschieden. Man erhält das Zinnoxydul krystallinisch, wenn die Zinnchlorürlösung mit weniger Kali, als zur Wiederauflösung des gefällten Hydrats

Zinnoxydul.

erforderlich, versetzt und gekocht wird. Bei einem grossen Ueberschuss von Kali bildet sich leicht unter Ausscheidung von metallischem Zinn Zinnoxydkali (zinnsaures Kali). Das Zinnoxydul giebt mit Säuren Salze von geringer Beständigkeit, von denen die meisten auch nur in flüssiger Form bekannt sind. An der Luft absorbiren sie sehr rasch Sauerstoff, und das Zinnoxydul geht in Zinnoxyd über. Zinnoxydul.

Zinnchlorür- und Zinnoxydullösung verhalten sich gegen Reagentien gleich. Schwefelwasserstoff bringt darin einen dunkeln schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür hervor, welcher in farblosem Schwefelammonium unlöslich ist, von dunkelgelb gefärbtem aber gelöst wird; aus dieser Auflösung fällt Salzsäure nun gelbes Zinnsulfid nieder. Aetzendes und kohlensaures Ammoniak, ebenso kohlensaures Kali und Natron, bringen weisse Niederschläge hervor, welche im Ueberschusse des alkalischen Fällungsmittels unlöslich sind, beim Erwärmen aber durch Uebergang in wasserleeres Oxydul schwarz werden. Goldchloridlösung erzeugt auch bei grösster Verdünnung einen bräunlichpurpurfarbenen Niederschlag, welcher zuweilen sehr lange suspendirt bleibt, so dass die Mischung gleichsam homogen purpurgefärbt erscheint. Etwas verdünnte Schwefelsäure bewirkt sogleich eine Abscheidung des Niederschlages. Die Zinnchlorürlösung und die Zinnoxydulsalze gehören überhaupt zu den wirksamsten reducirenden Agentien. Sie fällen, in Uebermaass angewandt, Quecksilber, Silber und Platin im metallischen Zustande aus den Lösungen ihrer Salze, scheiden Selen aus den Lösungen der selenigen Säure ab, verwandeln Eisenoxydlösung in Eisenoxydullösung, bleichen fast alle Pflanzenfarben u. s. w. Verhalten der Zinnchlorür- und Zinnoxydullösung gegen Reagentien.

§ 408. Wird durch eine Auflösung von Zinnchlorür Chlorgas geleitet, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe von der Flüssigkeit verdünnte Goldchloridlösung unverändert lässt, so ist die Zinnchlorürlösung in eine Lösung von Zinnchlorid, $SnCl^2$, verwandelt. Diese letztere kann auch auf die Art gewonnen werden, dass man zu einem in einer Porcellanschaale im Sandbade erwärmten Gemisch aus gleichviel Zinnchlorürlösung von 1,5 spec. Gewichte und Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gewichte conc. Salpetersäure allmälig in kleinen Portionen zufügt, so lange noch ein Aufwallen stattfindet. Findet letzteres nicht sogleich beim Zusatz der Salpetersäure statt, so ist die Mischung noch nicht heiss genug. Zuletzt, wenn die Oxydation sich ihrer Vollendung naht, tritt gewöhnlich eine stürmische Gasentwickelung (Stickgas und Stickstoffoxydulgas) ein, so dass die Flüssigkeit leicht übersteigt; man verhindert diess am besten durch Zugiessen von etwas kaltem Wasser, und zwar in die Mitte der Flüssigkeit. Man erhält das Zinnchlorid wasserleer durch Destillation eines Gemisches aus 1 Th. Zinnfeile und 5 Th. Quecksilberchlorid. Es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüs- Zinnchlorid

Zinnchlorid. sigkeit von 2,27 spec. Gew., bei 115,4° C. siedend. Es führte ehemals den Namen: *Spiritus fumans Libavii.* Mit einem Drittheile seines Gewichts Wasser behutsam vermischt, erstarrt es bald zu einer krystallinischen Masse (*Butyrum Stanni*). Es wirkt auf alles Organische in hohem Grade ätzend.

Dessen Verhalten gegen Reagentien. Die Zinnchloridlösung wird durch Schwefelwasserstoff blassgelb gefällt (Unterschied vom Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran); der Niederschlag ist in ätzender und kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit schwer (Unterschied vom Arsen), in Schwefelammonium leicht löslich (Unterschied von Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber) und ebenso in erwärmter Chlorwasserstoffsäure (weiterer Unterschied vom Arsen). Die salzsaure Lösung enthält abermals Zinnchlorid. Wird ein Zinkstab hineingestellt, so wird das Zinn in Gestalt eines schwarzen Pulvers metallisch abgeschieden, welches mit Salzsäure behandelt zu Zinnchlorür sich löst, das nun durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefällt wird und mit Goldchloridlösung die oben erwähnte charakteristische Reaction liefert. — Wird eine saure Zinnchloridlösung bis zum Sieden erhitzt und währenddem aufgelöstes, unterschwefeligsaures Natron zugefügt, so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag, welcher nur Schwefel ist, während alles Zinn gelöst bleibt (Unterschied vom Arsen und Antimon). — Aetzammoniak fällt aus der Lösung des Zinnchlorids weisses Zinnoxydhydrat nieder, welches nach dem Auswaschen auf dem Filter durchscheinend erscheint und, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, harte, durchscheinende, glasige, dem arabischen Gummi ähnliche Stücke darstellt.

Zinnoxyd. § 409. Das durch Fällung gewonnene Zinnoxydhydrat unterscheidet sich von dem mittelst Salpetersäure gewonnenen zunächst dadurch, dass es von Salpetersäure leicht gelöst wird, was mit letzterem nicht der Fall ist. Das erstere Zinnoxydhydrat ist auch in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich, das mittelst Salpetersäure gewonnene dagegen wird nur dann gelöst, wenn man es mit der Säure erhitzt und dann Wasser zufügt. In der ersteren Lösung bringt nach vorgängigem Zusatz von Weinsäure Ammoniak keinen Niederschlag hervor, aus der zweiten wird aber auch unter diesen Verhältnissen durch Ammoniak das Zinkoxyd niedergeschlagen. Wegen dieser und noch mehrerer anderer Verschiedenheiten, welche diese beiden Zinnoxydhydrate in ihrem chemischen Verhalten darbieten, werden dieselben auch durch verschiedene Bezeichnungen unterschieden. Berzelius nennt das durch Fällung der Zinnchloridlösung mittelst Alkalien gewonnene Hydrat *a*Zinnoxyd, $a SnO^2$, das mittelst Salpetersäure dargestellte *b*Zinnoxyd, $b SnO^2$; Gmelin gebraucht die Bezeichnungen: gewöhnliches Hydrat und anomales Hydrat; Frémy die Bezeichnungen: Zinnsäure und Metazinnsäure. Durch Glühen erleiden beide dieselbe Modification, sie verlieren alles Wasser und

werden in wasserleeres Oxyd verwandelt, welches, gleichwie das natürliche und ebenso das durch Verbrennen des Zinns gewonnene (die sogenannte Zinnasche, *Cinis Iovis*), in Säuren vollkommen unlöslich ist, und nur durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von Alkalihydrat in einem Silbertiegel aufgeschlossen, d. h. in in Wasser lösliches zinnsaures Alkali übergeführt werden kann, aus welcher Lösung Säuren gewöhnliches Zinnoxydhydrat niederschlagen.

Das Zinnoxyd in allen seinen Modificationen wird als solches am besten auf trockenem Wege erkannt, indem man etwas davon mit Cyankalium gemengt auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, die geschmolzene Probe dann nebst den umgebenden Kohlentheilchen in einem kleinen Achatmörser mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohle abschlämmt. Es bleiben metallisch-glänzende Schüppchen zurück, welche, mit etwas Salzsäure behandelt, eine Lösung liefern, die mit Schwefelwasserstoff und Goldlösung die das Zinnchlorür charakterisirenden Reactionen giebt. — Die quantitative Bestimmung des Zinns geschieht als Zinnoxyd, $SnO^2 = 74$, wovon jedwede Menge durch Division mit 1,276 die entsprechende Menge metallischen Zinns giebt. Erkennung des Zinnoxyds.

48. Wolfram.

$Wo = 92{,}0.$

§ 410. 1781 unterwarf Scheele das unter dem Namen Tungstein (Schwerstein) zwar schon lange bekannte, aber seiner Zusammensetzung nach noch nicht gründlich erforschte Fossil einer Untersuchung und entdeckte darin eine neue Säure, welche er Tungsteinsäure nannte. 1783 entdeckten zwei spanische Chemiker, die Brüder d'Elhujart, dass diese Säure auch den wesentlichen Bestandtheil noch eines anderen Minerals, des Wolframs (*Spuma lupi* bei Agricola), ausmache, auch gelang es denselben, daraus eine neue metallische Grundlage abzuscheiden, welcher sie den Namen Wolframmetall (*Wolframium*) gaben. Von anderen Chemikern wurde es zum Andenken an den ersten Entdecker des sauren Oxyds Scheel, *Scheelium*, genannt. Wolfram oder Scheel.

Das durch Erhitzen von Wolframsäure in einem Strome von Wasserstoffgas gewonnene Wolframmetall stellt ein dichtes, dunkelgraues Pulver dar, welches nur durch die heftigste Hitze zusammengeschmolzen werden kann und in solchem Zustande die Farbe und den Glanz des Eisens besitzt. Es ist sehr hart und spröde, besitzt ein spec. Gewicht = 17—17,5. An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, oxydirt sich aber beim Glühen zu Wolframsäure, zersetzt auch unter solchen Verhältnissen das Wasser. Die Wolframsäure, WoO^3, bildet mit den Alkalien im engeren Sinne in Wasser lösliche Salze (Unterschied von der Titansäure), in deren Lösungen Mineralsäuren weisse Niederschläge veranlassen, welche von einem Uebermaass der Säure, ausser von Phosphorsäure, nicht gelöst werden (Unterschied von der Molybdänsäure). Wird aber in die saure Mischung oder Lösung bei Phosphorsäure eine Stange Zink getaucht, so erhält man eine schöne blaue Färbung durch Bildung von wolframsaurem Wolframoxyd. Nur bei Salpetersäure tritt diese Erscheinung nicht ein. Durch Schwefelwasserstoff werden wolframsaure Alkalien in wolframschwefelige Schwefelsalze verwandelt, eine

Fällung tritt nicht ein; setzt man aber eine Säure zu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram. Von Phosphorsalz wird die Wolframsäure in der äusseren Flamme zu einem klaren, farblosen Glase aufgelöst, das bei einem bedeutenden Zusatz der Säure gelb erscheint; in der inneren Flamme wird das Glas rein blau, wenn aber etwas Eisen vorhanden, so wird es blutroth; durch einen kleinen Zusatz von Zinn wird diese letztere Reaction beseitigt, und nur bei bedeutendem Eisengehalt das Blau in Grün umgeändert.

49. Molybdän.

Mo = 46,0.

Molybdän. § 411. Als Scheele 1778 die eigenthümliche Art des Wasserbleies (*Plumbago*), welche man gegenwärtig Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) nennt, untersuchte, entdeckte er die Molybdänsäure, aus welcher einige Jahre später der schwedische Chemiker Hjelm eine eigenthümliche metallische Grundlage abschied, der er den Namen Molybdän beilegte, welcher von dem griechischen Worte μολύβδαινα abgeleitet ist, womit in früherer Zeit sehr verschiedene Mineralien von ähnlichem äusseren Ansehen und in späterer Zeit fast ausschliesslich der Graphit bezeichnet wurde.

Das durch Erhitzen reinen Molybdänoxyds in einem Strome von Wasserstoffgas bei Weissglühhitze gewonnene Metall ist ein graues Pulver, welches beim Drücken metallglänzend wird. Beim Erhitzen des Oxyds in einem mit Kohle ausgefutterten Tiegel in der heftigsten Hitze eines Gebläseofens wird das Metall in abgerundeten Körnern erhalten, welche eine fast silberweisse Farbe haben, nicht ganz spröde sind und ein spec. Gewicht = 8,61 –8,64 besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es an der Luft keine Veränderung, bei Glühhitze nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich zunächst in braunes (MoO^2), dann in blaues (molybdänsaures Molybdänoxyd) Oxyd und endlich unter Erglimmen in Molybdänsäure (MoO^3). Es zersetzt weder heisses, noch säurehaltiges Wasser, wohl aber hocherhitzte Wasserdämpfe. Es wird von Salzsäure, Flusssäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen; von Salpetersäure wird es schnell zu Molybdänsäure oxydirt aufgelöst.

Molybdänsäure. Die Molybdänsäure bildet sich auch, und dies ist die gewöhnliche Gewinnungsweise, durch Erhitzen von feingepulvertem Molybdänglanz an der Luft. Sie ist weiss, krystallisirbar, schmelzbar, verflüchtigbar, in Wasser wenig, in Säuren und Alkalien löslich. In der salzsauren Lösung erzeugt Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag, Schwefelmolybdän; die über demselben stehende Flüssigkeit ist grün. In der alkalischen Lösung entsteht kein Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich nur goldgelb; erst beim Zusatz von Salzsäure entsteht ein Niederschlag. – Taucht man in die salzsaure Lösung der Molybdänsaure einen Zinkstab, so färbt sich die Flüssigkeit erst blau, dann grün und zuletzt schwarzbraun. Die blaue Lösung enthält molybdänsaures Molybdänoxyd, die braune Molybdänoxydul (MoO). — In Phosphorsalz wird die Molybdänsäure auf Platindraht in der äusseren Flamme zu einem klaren Glase gelöst, das in der Wärme grünlich ist, beim Erkalten aber fast farblos wird. In der innern Flamme wird die Perle in der Wärme schwarzgrün, nach der Abkühlung schön grün.

§ 412. Von molybdänsauren Salzen ist in neuerer Zeit das molybdänsaure Ammoniak als ein sehr charakteristisches und höchst empfindliches Reagens für Phosphorsäure in die analytische Chemie eingeführt worden. Man stellt die Molybdänsäure zu diesem Behufe aus dem natürlichen molybdänsauren Bleioxyd (Gelbbleierz) nach der von Elbers angegebenen Methode (Annalen der Chemie und Pharmac. 83.

S. 216), welche im Wesentlichen in Folgendem besteht, dar. Man übergiesst in einer Porcellanschaale 4 Theile des fein gepulverten Erzes mit 5 Th. englischer Schwefelsäure und digerirt im Sandbade unter fleissigem Umrühren mit einem Porcellanspatel bei starkem Feuer, so dass zuletzt Schwefelsäure abraucht. Man setzt die Digestion so lange fort, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe von der Masse, mit Wasser übergossen, einen vollkommen weissen Niederschlag giebt, worin sich keine gelben Körner von unzersetztem Erze erkennen lassen. Den entstandenen blauen Brei rührt man mit vielem Wasser an, damit das schwefelsaure Bleioxyd niederfalle, giesst die Lösung ab und süsst den Bodensatz durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser und Abgiessen aus. Die abgegossene Flüssigkeit wird filtrirt, in eine Porcellanschaale gegossen, Salpetersäure bis zur Entfärbung zugefügt und hierauf verdampft, bis Schwefelsäure abzurauchen anfängt. Die Molybdänsäure scheidet sich dabei als weisser voluminöser Niederschlag aus, und man muss fortdauernd rühren, um das feste Ansetzen desselben zu verhindern. Man verdünnt dann mit Wasser, sammelt den Niederschlag in einem Filter und süsst aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Durch Eindampfen des Filtrats mit einem kleinen Zusatz von Salpetersäure kann noch etwas Molybdänsäure erhalten werden. Molybdänsäure.

Das molybdänsaure Ammoniak wird als Reagens nur in Lösung angewandt. Eine solche gewinnt man unmittelbar durch Auflösen von Molybdänsäure in Salmiakgeist und Filtriren. Will man jedoch das Salz in fester Form haben, so wird die Molybdänsäure in concentrirtestem Salmiakgeist gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit starkem Weingeist so lange, als dadurch noch eine Trübung eintritt, versetzt. Der krystallinische Niederschlag ist neutrales molybdänsaures Ammoniumoxyd, $AmO\,MoO^3$. Lässt man die Lösung, anstatt sie mit Weingeist auszufällen, an der Luft verdunsten, so entstehen sechsseitige luftbeständige Säulen, welche eine Verbindung von zweifach- und dreifach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd sind. — Wenn man zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak eine kleine Menge eines Phosphorsäuresalzes, darauf Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zufügt und erwärmt, so färbt sich die Mischung gelb und es entsteht ein citrongelber Niederschlag, der, nach Sonnenschein, 3 % Phosphorsäure, 86 % Molybdänsäure und 11 % Ammoniak und Wasser enthält. Der Niederschlag ist in Lösungen von Phosphorsäuresalzen löslich, entsteht daher nicht, wenn Phosphorsäure in zu beträchtlicher Menge vorhanden ist. Molybdänsaures Ammoniak.

50. Antimon.

$Sb = 60{,}15$ oder Sb^2 oder $Sb = 120{,}3$.

(*Stibium s. Antimonium.*)

§ 413. Das Antimon oder Spiessglanzmetall ist im metallischen Zusande erst seit dem 15. Jahrhundert bekannt und es geschieht desselben zuerst Erwähnung in den Schriften des Benedictinermönches Basilius Valentinus, welcher um diese Zeit im St. Peterskloster zu Erfurt lebte. Das wichtigste und häufigste Antimonerz, das Spiessglanz- (wegen seiner spiessig krystallinischen Beschaffenheit) oder Grauspiessglanzerz (eine Verbindung von Antimon mit Schwefel), war schon in den ältesten Zeiten unter dem Namen *στίμμι*, *στίβι* bekannt, wovon auch der gegenwärtige systematische Name *Stibium* hergenommen ist. Die Ableitung des Namens Antimon, welcher zuerst von Antimonmetall.

Vorkommen des Antimons. Basilius Valentinus gebraucht wird, ist unbekannt. Das Antimon kommt im Mineralreiche theils gediegen, obwohl nicht häufig, theils vererzt vor, und zwar durch Sauerstoff im Weissspiessglanzerz (antimonige Säure) und im Rothspiessglanzerz (Antimonoxysulfuret), und durch Schwefel, und zwar am häufigsten, sowohl für sich allein, wie in dem schon erwähnten Grauspiessglanzerz, als auch mit anderen Schwefelmetallen verbunden, so mit Schwefelblei in den verschiedenen Arten des Schwarzspiessglanzerzes (Zinkenit, Jamesonit, Plagionit), mit Schwefelkupfer im Kupferantimonglanz, mit Schwefeleisen im Berthierit, mit Schwefelsilber im Sprödglaserz u. s. w. Zur Gewinnung des Metalls dient besonders das Grauspiessglanzerz. Es wird durch Erhitzen des Gesteines, worin es sich eingewachsen findet, in Saigertöpfen ausgeschmolzen und kommt unter dem Namen *Antimonium crudum* in den Handel. Behufs der Abscheidung des

Dessen Gewinnung. Metalls werden zwei verschiedene Methoden befolgt. Das fein gepulverte Schwefelantimon wird an der Luft erhitzt (geröstet), bis aller Schwefel verbrannt und das Metall oxydirt ist, worauf das oxydirte Metall durch Schmelzen mit Kohle und Pottasche in mässiger Glühhitze reducirt wird, oder das Schwefelantimon wird unmittelbar mit Eisen niedergeschmolzen, wodurch Schwefeleisen entsteht und metallisches Antimon abgeschieden wird. Das gewonnene Metall führt gewöhnlich den Namen *Regulus Antimonii* oder kurzweg *Regulus*. Die Entschwefelung findet übrigens auch beim Schmelzen des Schwefelantimons mit Zinn, Blei, Kupfer, Silber statt, in allen Fällen enthält aber der gewonnene *Regulus* mehr oder weniger von dem Reductionsmittel, und wurde daher auch ehemals durch die sich hierauf beziehenden Beiwörter *martialis*, *iovialis*, *saturninus*, *venereus*, *lunaris* unterschieden.

Das Antimon des Handels ist nicht rein. Das im Handel vorkommenden Antimonmetall (es wird in grosser Menge zur Fabrication der Buchdruckertypen verwandt) ist selten rein, sondern meistens mehr oder weniger arsen-, eisen- und bleihaltig. Das Arsen erkennt man an dem Knoblauchgeruch beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre; die beiden anderen am besten auf nassem Wege durch Auflösen von etwa 30 Gr. (2 Grmm.) fein zerriebenen Metalls in reiner Salzsäure mit Anwendung von etwas chlorsaurem Kali, Verdampfen der überschüssigen Säure und Erkaltenlassen, wo, bei Vorhandensein von Blei, platte nadelförmige Krystalle von Chlorblei sich absondern, und Versetzen der klar abgegossenen Lösung mit Schwefelammoniumflüssigkeit in Uebermaass, wobei der Anfangs entstehende Niederschlag mit Hinterlassung grünlich-schwarzer Flokken (Schwefeleisen) sich löst.

Chemisch reines Antimonmetall gewinnt man am zweckmässigsten durch Reduction von antimonchlorürhaltiger antimoniger Säure (sogen. Algarottpulver S. 603). Man mischt 20 Th. von dieser letzteren genau mit 5 Th. wasserleerem kohlensauren Na-

tron, 5 Th. wasserleerem Kochsalz und 2½ Th. Kohlenpulver, füllt mit dieser Mischung einen hessischen Tiegel voll, bedeckt diesen mit einen Deckel und erhitzt ihn in einem Windofen allmälig bis zum starken Glühen. In dem Maasse, als die Masse in dem Tiegel schmilzt und sich senkt, kann man noch mehr von dieser letzteren nachtragen, und es ist daher nicht nothwendig, gleich von vornherein einen Tiegel von solcher Grösse zu nehmen, als zur unmittelbaren Aufnahme der ganzen zu bearbeitenden Mischung erforderlich. Sobald die gesammte Mischung im feurigen Fluss sich befindet, nimmt man den Tiegel behutsam aus dem Ofen heraus, setzt ihn auf einen heissen Ziegelstein und lässt erkalten, oder giesst den flüssigen Inhalt in einen Giesspuckel oder eisernen Pillenmörser. Nach dem Erkalten trennt man durch Hammerschläge den Regulus von der Schlacke und reinigt ihn durch Auswaschen mit heissem destillirten Wasser von den daran hängen gebliebenen Antheilen dieser letzteren. Die Schlacke selbst kann bei einer neuen Operation die Stelle von Kochsalz vertreten. Darstellung von reinem Antimon.

Das reine Antimon ist vollkommen metallglänzend, fast zinnweiss, von ausgezeichnetem krystallinischen Gefüge, spec. Gew. = 6,7; es ist spröde und leicht zu pulvern, in schwacher Glühhitze (425° C.) schmelzbar, in hoher Temperatur flüchtig. Das Aequivalent ist nach den neusten Untersuchungen von R. Schneider = 120,3 (früher 129), ausgedrückt durch Sb oder auch Sb oder Sb^2. Die den Verhältnissen Sb^2O und Sb^2O^2 entsprechenden Oxydationsstufen sind aber bis dahin noch nicht bekannt, sondern allein die höheren = Sb^2O^3 und Sb^2O^5, antimonige und Antimonsäure genannt. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, so z. B. auf der Kohle vor dem Löthrohre, entzündet sich das Antimon, glüht, auch nachdem man zu blasen aufgehört, fort und verbrennt zu antimoniger Säure, die als weisser geruchloser Rauch sich verflüchtigt und auch rund um die glühende Probe herum krystallinisch sich niederschlägt. Es zersetzt das Wasser erst in hoher Temperatur und wird hierbei zu antimoniger Säure oxydirt; dasselbe geschieht auch, wenn es im fein gepulverten Zustande mit Salpetersäure digerirt oder mit conc. Schwefelsäure erhitzt wird. Das gebildete Oxyd wird aber von der angewandten Säure nicht aufgelöst, wohl aber von Weinsäure. Von Chlorwasserstoffsäure wird es auch in der Wärme kaum angegriffen, obwohl das Schwefelantimon dadurch zersetzt und zu Antimonchlorür gelöst wird. Das beste Lösungsmittel des Antimonmetalls ist Chlorwasserstoffsäure unter allmäligem Zusatze von chlorsaurem Kali oder Salpetersäure. Eigenschaften des reinen Antimons.

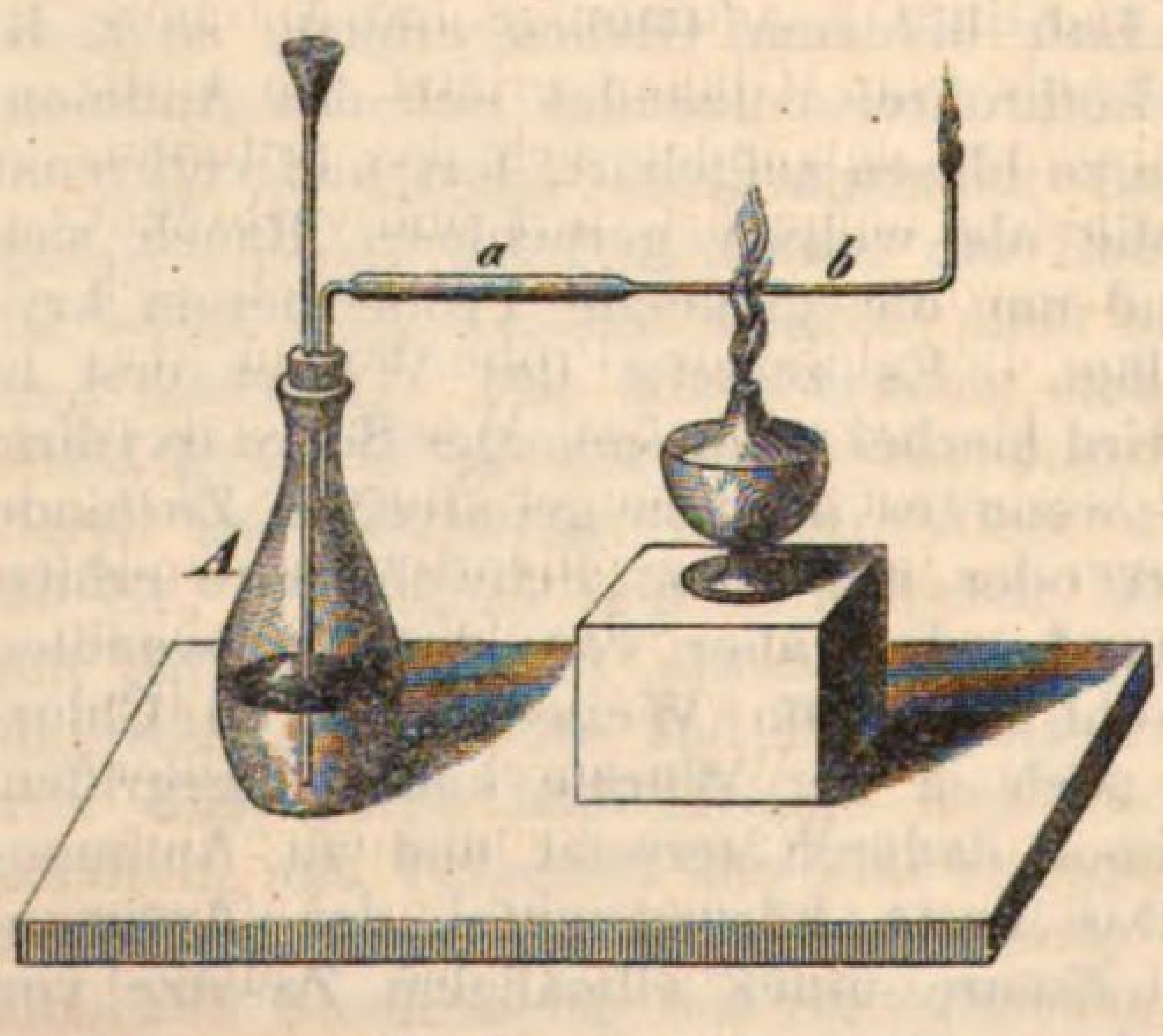
§ 414. Die in der zuletzt erwähnten Weise gewonnene Antimonlösung, welche Chlorantimon enthält, wird durch Wasser milchig; Weinsteinsäure hebt die Trübung wieder auf (Unterschied vom Chlorwismuth), Schwefelwasserstoff bringt in der klaren Lö- Verhalten der Chlorantimonlösung gegen Reagentien.

Verhalten der Chlorantimonlösung gegen Reagentien.

sung einen orangerothen Niederschlag hervor, und diess ist besonders für das Antimon charakteristisch, da kein anderes Metall unter gleichen Umständen durch Schwefelwasserstoff mit ähnlicher Farbe niedergeschlagen wird. Der Niederschlag, hydratisches Schwefelantimon, ist in aufgelöstem kohlensauren Ammoniak fast unlöslich (Unterschied von dem entsprechenden Arsenniederschlag), leicht löslich dagegen in Schwefelammonium und ebenso in erwärmter Chlorwasserstoffsäure (der entsprechende Arsenniederschlag wird durch Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst). Derselbe, aber viel dunkler rothe Niederschlag von Schwefelantimon wird auch hervorgebracht, wenn zu einer salzsauren Antimonlösung aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zugefügt und die Mischung erhitzt wird. Ein zu grosser Ueberschuss an Salzsäure muss natürlicherweise vermieden werden. — Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Wismuth, Kupfer fällen aus der Lösung des Chlorantimons in Chlorwasserstoffsäure das Antimon als ein schwarzes Pulver metallisch nieder. — Metalle, welche gleichzeitig die Chlorwasserstoffsäure zersetzen, wie z. B. Zink, bedingen, wenn sie mit chlorantimonhaltiger Chlorwasserstoffsäure in Wechselwirkung gebracht werden, hierdurch das gleichzeitige Auftreten von Antimon und Wasserstoff, und in Folge dessen das Auftreten von Antimonwasserstoffgas, welches durch gewisse besondere Eigenthümlichkeiten charakterisirt ist, so dass die Gegenwart desselben auch dann leicht erkannt werden kann, wenn es dem Wasserstoffgas nur in sehr geringer Menge beigemischt sich findet.

Antimonwasserstoff.

Fig. 105.



Lässt man nämlich antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas durch eine zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasröhre (Fig. 105) strömen und erhitzt den horizontalen Theil (*b*) der Glasröhre durch eine untergesetzte Weingeistlampe an einer Stelle bis zum Glühen, so wird das an dieser Stelle darüber strömende Antimonwasserstoffgas zersetzt in Wasserstoff und Metall, welches unmittelbar an der erhitzten Stelle sich in Gestalt eines metallisch glänzenden Ueberzuges ablagert. Um der Röhre grössere Festigkeit zu verleihen und auch die erhitzten Berührungsstellen zu vermehren, kann man einen massiven Glasstab, welcher das Innere der Röhre jedoch nicht ganz ausfüllt, in diese einschie-

ben. — Zündet man das aus der feinen offenen Spitze ausströmende Gas an, so brennt es mit grünlicher Flamme (bei reinem Wasserstoffgas ist eine solche Färbung nicht wahrzunehmen). Hält man den Deckel eines Porcellantiegels dicht über die Flamme (Fig. 106), so bedeckt sich dieser an der Stelle mit einem grauschwarzen Ueberzug von metallischem Antimon, welches beim Uebergiessen mit etwas Chlornatronflüssigkeit nicht hinweggenommen wird (reines Wasserstoffgas giebt keinen solchen Fleck, wohl aber arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas; der Fleck besteht in letzterem Falle aus metallischem Arsen, welches von Chlornatronflüssigkeit sehr leicht hinweggenommen wird). Hält man den Porcellandeckel nicht in die Flamme, sondern etwas oberhalb der Flamme des verbrennenden Gases (Fig. 107), so lagert sich im Innern desselben antimonige Säure ab, welche nach vorgängigem Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser leicht an dem entstehenden orangegelben Niederschlag erkannt werden kann.

Erkennung des Antimons durch Ueberführung in Antimonwasserstoff.

Fig. 106.

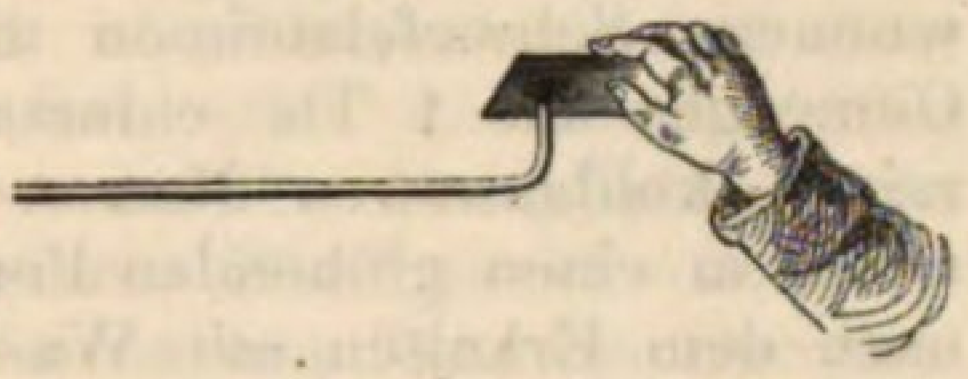
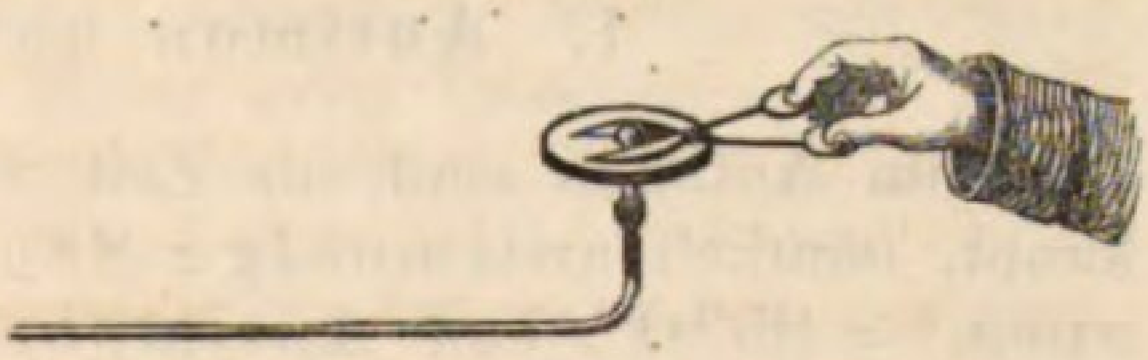


Fig. 107.



Man benutzt dieses Verhalten des antimonwasserstoffhaltigen Wasserstoffgases zur Erkennung von Antimon in sauren Flüssigkeiten, welche wegen anderweitiger fremder Einmengungen nicht unmittelbar mit den geeigneten Reagentien geprüft werden können, und führt den Versuch in dem in Fig. 105 dargestellten und in § 426 ausführlich beschriebenen oder andern ähnlichen Apparaten aus. — Lässt man das antimonwasserstoffhaltige Wasserstoffgas durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd strömen, so wird aller Antimonwasserstoff zersetzt und das Antimon als Antimonsilber (Sb^2Ag^3) niedergeschlagen; war demselben Arsenwasserstoff beigemengt, so wird auch dieser zersetzt, aber alles Arsen bleibt dann als arsenige Säure in der Flüssigkeit aufgelöst und kann nach Ausfällung des Silbers durch behutsamen Zusatz von verdünnter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff erkannt werden.

Quantitative Bestimmung des Antimons.

Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Antimon stets als Schwefelantimon ausgefällt; weil aber der Niederschlag bald mehr, bald weniger mechanisch eingemengten Schwefel oder auch von einer höheren Schwefelungsstufe des Antimons enthalten kann, so kann aus dem Gewichte des Niederschlags dessen Antimongehalt durch eine einfache Rechnung nicht wohl mit Genauigkeit ermittelt werden. Es ist zu diesem Behufe nothwendig, in einem abgewogenen Theile von dem bei 100° getrockneten Niederschlage die Menge des Schwefels durch vorgängige Ueber-

Quantitative Bestimmung des Antimons.

führung in Schwefelsäure, oder vielmehr in schwefelsauren Baryt zu bestimmen, und dann den Antimongehalt des Ganzen zu berechnen. Die Oxydation und Verwandlung des Schwefels in schwefelsauren Baryt geschieht auf die Weise, dass man das gewonnene Schwefelantimon mit dem zwölffachen Gewichte eines Gemenges aus 1 Th. chlorsaurem Kali und 4 Th. wasserleerem reinen kohlensauren Natron innig mischt, das Gemeng portionweise in einen glühenden Porcellantiegel einträgt, die Masse dann nach dem Erkalten mit Wasser aufnimmt, filtrirt und das Filtrat nach vorgängiger starker Ansäuerung mit Salzsäure durch Chlorbaryum ausfällt. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 7,3 getheilt, giebt als Quotienten den entsprechenden Schwefelgehalt.

1. Antimon und Sauerstoff.

Antimon-Sauerstoffverbindungen.

Vom Antimon sind zur Zeit zwei Sauerstoffverbindungen bekannt, nämlich antimonige Säure, auch Antimonoxyd genannt, $= Sb^2O^3$, und Antimonsäure $= Sb^2O^5$, welche beide unter einander zu antimonsaurer antimoniger Säure (antimonige Säure der ältern Schriftsteller) $= Sb^2O^3, Sb^2O^5$ oder Sb^2O^4 sich vereinigen. Die antimonige Säure wirkt auch in kleiner Dose heftig brechenerregend, die Antimonsäure und die antimonsaure antimonige Säure haben diese Wirkung nicht. Die antimonige Säure liefert, mit Weinsäure und weinsaurem Kali verbunden, den sogenannten Brechweinstein.

a) Antimonige Säure.

$Sb^2O^3 = 144{,}3.$

(*Acidum stibiosum s. Oxydum stibicum, Stibium oxydatum Ph. Bor.*)

Antimonige Säure auch Antimonoxyd genannt.

§ 415. Man stellte die antimonige Säure früher auf die Weise dar, dass man Antimonmetall in einem schräg gestellten und lose bedeckten hessischen Tiegel bis zum Glühen erhitzte. Die sich hierbei bildenden Antimondämpfe verbrennen zu antimoniger Säure, welche in glänzenden Nadeln an den Wänden des Tiegels sich verdichtet. Das also gewonnene Präparat führte den Namen *Flores Antimonii argentei*.

Gegenwärtig stellt man die antimonige Säure mehrentheils auf nassem Wege dar und bedient sich zu diesem Zwecke des flüssigen antimonigen Chlorids (vgl. d. betreff. Paragr.), wovon man eine beliebige Menge unter fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Stabe in die 10—15fache Menge heissen Wassers eingiesst. Unter Wasserzersetzung entsteht Chlorwasserstoff und antimonige Säure ($Sb^2Cl^3 + 3HO = 3HCl + Sb^2O^3$), welche, mit einer gewissen Menge (etwa 10 %) antimonigem Chlorid verbunden, in Gestalt eines Anfangs amorphen weissen Niederschlags, welcher bald in

ein schweres krystallinisches Pulver (ehemals *Pulvis Algarotti* oder auch *Mercurius Vitae* genannt) sich verwandelt, sich absondert. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser, lässt wieder absetzen und giesst abermals ab. Nachdem man diese Operation noch 1—2mal wiederholt hat, wird der Niederschlag in eine Porcellanschaale gethan, diese auf das Dampfbad gesetzt und behutsam unter Umrühren mit einem Pistill soviel von einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron zugefügt, bis eine dauernde alkalische Reaction eintritt. Unter Aufbrausen wird das rückständige Chlorid in Oxyd und das Natron in Chlornatrium verwandelt. Die chlorfreie antimonige Säure wird endlich wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst und getrocknet. **Darstellung von antimoniger Säure.**

Eigenschaften und chemisches Verhalten der antimonigen Säure. Die sublimirte antimonige Säure (*Flores Antimonii*) bildet farblose glänzende Krystalle, und zwar prismatische Nadeln mit Oktaëdern untermengt. Die letztere Form zeigt besonders die natürlich vorkommende antimonige Säure, das Weissspiessglanzerz der Mineralogen. Das auf nassem Wege gewonnene Präparat ist ein mehr oder weniger rein weisses, bisweilen krystallinisches Pulver, welches jedoch auch nach sehr langem Auswaschen noch Spuren von Natron zurückhält, wie man sich durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoffgas und Abdampfen des Filtrats überzeugen kann (R. Schneider). Die antimonige Säure überhaupt ist geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Reagenspapier, besteht in 100 Th. aus 83,4 Antimon und 16,6 Sauerstoff, schmilzt in der Wärme ziemlich leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten weiss und krystallinisch wird. Geschieht die Erhitzung in verschlossenen Gefässen, so kann sie vollständig verflüchtigt und in glänzenden Krystallen sublimirt erhalten werden. Bei Luftzutritt dagegen verwandelt sie sich theilweise in antimonsaure antimonige Säure. Die antimonige Säure ist in Wasser und Salpetersäure nur in sehr geringer Menge, in Lösungen von Weinsäure und sauren Weinsäuresalzen dagegen leicht löslich. Essigsäure nimmt mehr als reines Wasser davon auf. Durch mässig concentrirte Salzsäure wird sie in antimoniges Chlorid verwandelt und als solches aufgelöst. Kaustische fixe Alkalien lösen antimonige Säure auf, nicht aber Ammoniak. Fügt man zu einer Lösung von antimoniger Säure in Kalilauge eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu, so erhält man einen tiefschwarzen Niederschlag, welcher beim Zusatz von Aetzammoniak in Ueberschuss zwar vermindert, aber niemals vollständig aufgelöst wird. Der ungelöst bleibende Theil des Niederschlages ist Antimonsilber, indem die antimonige Säure sowohl auf Kosten ihrer selbst, als auch auf Kosten des Silberoxyds in Antimonsäure übergegangen ist. Auch durch Iod wird die in alkalischer Lösung befindliche antimonige Säure in Antimonsäure übergeführt, und es hat Fr. Mohr hierauf eine Methode zur maassanalytischen

Bestimmung der antimonigen Säure gegründet (vgl. § 417). — Antimonige Säure und das entsprechende Schwefelantimon lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, ohne irgend eine wechselseitige Zersetzung zu erleiden. Das Geschmolzene erstarrt beim Erkalten zu einem rothen Glase (*Vitrum Antimonii*), dessen Farbe um so dunkler ausfällt, je mehr Schwefelantimon zugesetzt worden ist. Enthielt die antimonige Säure Antimonsäure, so wird diese hierbei unter Bildung von schwefeliger Säure zu antimoniger Säure reducirt ($2Sb^2S^3 + 9Sb^2O^5 = 6SO^2 + 11Sb^2O^3$), welche mit dem noch vorhandenen Schwefelantimon zusammenschmilzt. Man benutzt dieses Verhalten, um im Grossen die durch Rösten von Schwefelantimon an der Luft gewonnene sogenannte Spiessglanzasche (*Cinis Antimonii*), welche zum grössten Theile aus antimonsaurer antimoniger Säure besteht, in antimonige Säure überzuführen. Der Rückhalt der so gewonnenen antimonigen Säure an Schwefelantimon ist bei der Verwendung dieser antimonigen Säure zur Fabrication von Brechweinstein ohne Nachtheil, denn es bleibt bei der Digestion des fein gepulverten Spiessglanzglases mit Weinstein und Wasser ungelöst zurück.

Vitrum Antimonii.

Cinis Antimonii.

Chemisches Verhalten der antimonigen Säure.

Die antimonige Säure ist ein amphoterisches Oxyd, d. h. sie verhält sich Basen gegenüber wie eine schwache Säure, Säuren gegenüber wie eine Base, daher die auch dafür übliche Bezeichnung Antimonoxyd. Die Verbindungen der antimonigen Säure mit starken Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Von grösserer Beständigkeit aber sind die Verbindungen mit gewissen organischen Säuren, so besonders mit Weinsäure. Am bekanntesten und wichtigsten in arzneilicher Beziehung ist das Doppelsalz aus weinsaurer antimoniger Säure und weinsaurem Kali, oder der sogenannte Brechweinstein (vgl. d. betreff. Paragr.). — Wird die auf nassem Wege bereitete antimonige Säure mit verdünnten Lösungen von kaustischem Kali oder Natron digerirt, so verbindet sich die Säure mit dem Alkali zu einem schweren krystallinischen Pulver, welches in überschüssiger alkalischer Lösung löslich ist und in diesem Zustande atmosphärischen Sauerstoff absorbirt, sich in antimonsaures Salz umwandelnd. Kohlensaure Alkalien werden auf nassem Wege von antimoniger Säure nicht oder doch nur sehr unbedeutend zersetzt, denn nur durch anhaltendes Kochen wird etwas aufgelöst, und dieses scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder krystallinisch ab. Auf trockenem Wege wird die Kohlensäure ausgetrieben, und ist Alkali im Ueberschuss vorhanden und wird die Schmelzung eine Zeit lang unterhalten, so zerfällt das Antimonoxyd in Antimonsäure und Metall, nämlich

$$5Sb^2O^3 = 3Sb^2O^5 + 2Sb^2.$$

Es findet hier bei Gegenwart einer Base der entgegengesetzte Vorgang als bei Abwesenheit derselben statt, indem beim Erhitzen eines Gemenges von Antimonsäure und Antimonmetall, in

den angemessenen Verhältnissen, letzteres aufgenommen und erstere zu antimoniger Säure reducirt wird.

Erkennung und Prüfung der antimonigen Säure.

Man erkennt die antimonige Säure (Antimonoxyd) leicht an ihrem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre: sie schmilzt und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, während ein Theil, mit der glühenden Kohle in Berührung, zu Metallkörnern reducirt wird, welche nach dem Erkalten sich spröde zeigen. Von Neuem erhitzt, fangen diese Metallkörner leicht Feuer, ertheilen der Löthrohrflamme eine grünliche Farbe und fahren, nachdem man aufgehört hat zu blasen, zu glühen fort, einen weissen dicken Rauch ausstossend und einen weissen Beschlag auf der Kohle absetzend, welcher, mit der Reductionsflamme behandelt, mit einem grünlichblauen Scheine verschwindet. — Die antimonige Säure kann leicht durch Antimonsäure, arsenige Säure und Bleioxyd verunreinigt sein. Die erstere ergiebt sich aus der schwierigen oder gänzlichen Unschmelzbarkeit; die arsenige Säure wird an dem knoblauchartigen Geruch erkannt, welchen das Präparat beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre entweder für sich allein oder mit Soda ausstösst; das Bleioxyd endlich wird erkannt, wenn man 30—50 Gr. von dem Präparat mit verdünnter Kalilauge kocht, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt — bei Gegenwart von Bleioxyd entsteht eine schwärzliche Trübung und ein ähnlicher Niederschlag.

b) Antimonsäure.

$Sb^2O^5 = 160,3.$

(*Acidum stibicum.*)

Antimonchlorid und dessen Ueberführung in Antimonsäure.

§ 416. Reine Antimonsäure kann in ähnlicher Weise wie antimonige Säure auf nassem Wege bereitet werden durch Zersetzung von flüssigem Antimonchlorid durch Wasser. Man stellt zu diesem Zwecke das flüssige Antimonchlorid dar, indem man ein Gemisch aus 5 Th. flüssigem antimonigen Chlorid (Antimonchlorür) und 2 Th. concentrirter Salzsäure in einer Porcellanschaale erhitzt, darauf concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen zufügt, so lange als noch Aufbrausen und Entwickelung von salpetriger Säure stattfindet, oder man leitet in die Lösung des antimonigen Chlorids Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit Goldchloridlösung nicht mehr reducirt. Die also gewonnene Auflösung von Antimonchlorid in wässeriger Salzsäure wird unter Umrühren mit der 20fachen Menge Wassers vermischt, wodurch unter Wasserzersetzung Chlorwasserstoff und Antimonsäurehydrat ($Sb^2Cl^5 + 5HO + Aq = 5HCl + Sb^2O^5 + Aq$) entstehen. Letzteres fällt in Gestalt eines blendend weissen amorphen Niederschlages, welcher nicht schwer und krystallinisch wird, nieder. Man lässt absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit ab, giesst frisches Wasser auf und wiederholt diese Operation noch einige

Antimonsäurehydrat.

Male. Endlich wird der Niederschlag auf einem Seihetuche gesammelt und so lange ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Silberlösung nicht mehr trübt. Man lässt dann auf unglasirten Thonplatten trocknen. Das trockene Präparat ist Antimonsäurehydrat = $2HO, Sb^2O^5$.

Verschiedenartigkeit der Antimonsäure.

Wird höchst fein gepulvertes Antimonmetall mit der 5- bis 6fachen Menge officineller Salpetersäure übergossen und erwärmt, indem man von Zeit zu Zeit ein wenig Salzsäure zufügt und zuletzt die entstandene weisse Masse bis zur Entfernung aller Salpetersäure erwärmt, so ist hierdurch das Antimonmetall ebenfalls vollständig in Antimonsäure übergeführt, welche jedoch von der nach ersterer Weise gewonnenen in mehreren Punkten sich wesentlich unterscheidet. Frémy, welcher zuerst auf diese Verschiedenheit aufmerksam gemacht, nennt die durch Zersetzung des Antimonchlorids durch Wasser gewonnene Säure Metaantimonsäure und behält für die mittelst Salpetersäure dargestellte den einfachen Namen Antimonsäure bei. Die Metaantimonsäure ist zweibasisch, die Antimonsäure ist einbasisch.

Darstellung von Antimonsäure mittelst Salpeter.

Die Antimonsäure bildet sich auch beim Glühen eines Gemenges aus fein gepulvertem Antimonmetall und salpetersaurem Kali, dessen Säure den Sauerstoff zur Oxydation des Metalls liefert. Der Salpeter muss in ziemlichem Ueberschuss angewandt werden, damit nicht unvollständig oxydirtes Antimon zurückbleibe. Die Vorschriften schwanken zwischen $1\frac{1}{2}$ und 5 Th. Salpeter auf 1 Th. Antimonmetall. Die preuss. Pharmakopöe schreibt 2 Th. Salpeter auf 1 Th. Metall vor, compensirt aber diese geringe Menge Salpeter durch die Vorschrift, die verpuffte Masse nachträglich noch eine halbe Stunde weissglühend zu erhalten. Weil es aber bei grösseren Mengen sehr schwierig ist, die ganze Masse durch und durch gleichmässig auf diese Temperatur zu bringen, so ist es besser, auf 1 Th. fein gepulvertes Metall $3 - 3\frac{1}{2}$ Th. Salpeter anzuwenden. Das fein gepulverte Metall wird mit dem Salpeter genau gemischt, die Mischung in einer Porcellanschaale oder auch eisernen Schaale erwärmt und nun löffelweise in einen zwischen Kohlen bis zum starken Glühen erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Nachdem die ganze zur Verarbeitung bestimmte Quantität des Gemisches eingetragen ist, wofern nämlich der Tiegel dieselbe zu fassen vermag, wird der Tiegel mit seinem Deckel bedeckt, ganz mit Kohlen umgeben und auf den Ofen der Dom aufgesetzt, damit das Ganze nachträglich noch dem Einfluss einer hohen Temperatur eine Zeit lang ausgesetzt bleibe. Sobald die Kohlen niedergebrannt sind, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und entleert den teigigen Inhalt mit Hilfe eines eisernen Spatels in einen trockenen blanken eisernen Kessel. Die erkaltete Masse ist im Wesentlichen ein Gemeng aus antimonsaurem Kali, salpetrigsaurem Kali und unzersetztem Salpeter und führte ehemals den Namen unausgewaschener schweiss-

treibender Spiessglanz, *Antimonium diaphoreticum non ablutum.*

Antimonium diaphoreticum.

Wird nun diese Masse in einem Porcellanmörser mit Ausguss portionenweise mit Wasser zerrieben, der Brei in einen Topf abgegossen, absetzen gelassen, darauf die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgelassen, diese Operation noch einige Male wiederholt, der Niederschlag endlich auf ein Seihetuch von weisser Leinwand gebracht, darauf vollends abtropfen gelassen, dann noch einige Male durch Aufgiessen von reinem Wasser ausgesüsst und endlich auf unglasirten Thonplatten bei gelinder Temperatur getrocknet, so bleibt als Rückstand antimonsaures Kali, *Kali stibicum Ph. Bor.*, zurück, welches ehemals den Namen ausgewaschener schweisstreibender Spiessglanz, *Antimonium diaphoreticum ablutum*, führte. Es ist, zerrieben, ein weisses geruchloses Pulver, wird beim Erhitzen auf der Kohle blassgelb, schmilzt schwierig, wird endlich zu Metallkörnern reducirt, welche nach dem Erkalten spröde sind und, für sich auf einer frischen Stelle der Kohle erhitzt, leicht erglühen und dann unter Ausstossung eines dicken weissen Rauches von selbst weiter brennen. — Die beim Auswaschen des antimonsauren Kali's erhaltene Auswaschflüssigkeit enthält salpetersaures und salpetrigsaures Kali und ausserdem etwas überbasisches antimonsaures Kali, daher sich auch beim Zusatz einer Säure rothe salpetrigsaure Dämpfe entwickeln und ein weisser Niederschlag von Antimonsäurehydrat entsteht. Der durch Verdunsten bis zur Trockene gewonnene Salzrückstand hiess früher *Nitrum stibiatum s. Kali nitricum stibiatum.*

Nitrum stibiatum.

Lösliches antimonsaures Kali.

Das, wie so eben beschrieben, gewonnene unlösliche antimonsaure Kali kann zum grössten Theil in lösliches Salz übergeführt werden. Zu diesem Behufe bringt man in einem blanken eisernen Kessel destillirtes Wasser zum Sieden, trägt allmälig und unter stetem Umrühren das unlösliche Salz ein und setzt das Kochen unter zuweiligem Ersatze des verdampfenden Wassers eine Stunde lang und darüber fort. Die weisse Masse wird zum grössten Theil aufgelöst. Der Rückstand besteht im Wesentlichen aus unlöslichem zweifach-antimonsauren Kali, gemengt mit den Oxyden der Metalle, womit das angewandte Antimon verunreinigt gewesen war, wenn man ursprünglich nicht reines Antimon angewandt hatte. Das etwa vorhanden gewesene Arsen ist in den anfänglichen Auswaschflüssigkeiten, somit in das *Nitrum stibiatum* übergegangen. Die wässerige Lösung des löslichen antimonsauren Kali's liefert beim Zusatz einer verdünnten Säure einen weissen Niederschlag von zweifach-antimonsaurem Kali. Wird von der Säure ein Uebermaass zugefügt und der Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit längere Zeit digerirt, so wird dem Niederschlag alles Kali entzogen, und derselbe besteht dann nur aus reinem Antimonsäurehydrat. Ein Gemisch aus beiden

Arten von Niederschlägen, d. h. aus zweifach-antimonsaurem Kali und Antimonsäurehydrat in schwankenden Verhältnissen, je nach der Menge der zur Fällung angewandten Säure, führte ehemals den Namen *Materia perlata Kerkringii.* Von ähnlicher Beschaffenheit war das *Stibium oxydatum album* der älteren preuss. Pharmakopöe, welches unmittelbar durch Digestion der verpufften Masse mit Wasser und soviel Schwefelsäure, dass diese letztere ein wenig vorwaltete, und nachheriges Auswaschen mit reinem Wasser bereitet werden sollte. Dieses Präparat enthielt ausserdem noch die Oxyde der fremden Metalle, durch welche das angewandte käufliche Antimonmetall verunreinigt gewesen war, und unter denen besonders Eisen und Blei selten fehlen.

Stibium oxydatum album der älteren Pharmakopöen.

Eigenschaften und chemisches Verhalten des Antimonäurehydrats.

Das reine **Antimonsäurehydrat** ist ein sehr zartes weisses Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet; es ist in Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, von Salzsäure wird es, besonders beim Erwärmen, gelöst. Die Lösung ist ohne Wirkung auf Goldchlorid (Unterschied von antimoniger Säure, deren Lösung in Salzsäure das Goldchlorid reducirt); Schwefelwasserstoff bringt darin, wie in der Auflösung der antimonigen Säure, einen voluminösen orangerothen Niederschlag hervor, nur etwas langsamer, besonders wenn die Lösung sehr verdünnt ist. In Wasser gelöster Weinstein löst Antimonsäurehydrat (viel langsamer die geglühte Säure) zu einer trüben gelblichen Flüssigkeit auf, welche beim Verdunsten eine trübe gummige Masse zurücklässt. Auflösungen von ätzendem und kohlensaurem Kali lösen nur wenig davon auf; Salmiakgeist löst nichts auf. Wird es im Silbertiegel mit der dreifachen Menge Kalihydrat geschmolzen, so ist hierdurch die Antimonsäure in Metaantimonsäure übergeführt worden, und die geschmolzene Masse wird durch kaltes Wasser leicht und vollständig gelöst. Diese Auflösung giebt beim Zusammenbringen mit Auflösungen von Natronsalzen, namentlich von salpetersaurem, schwefelsaurem, kohlensaurem, phosphor- und borsaurem Natron, sowie von Chlornatrium, wenn auch nicht sogleich, doch bei längerem Stehen, körnig krystallinische Niederschläge, die zum Theil sich fest an die Wände des Glases ansetzen. Es beruht hierauf die Anwendung des metaatnimonsauren Kali's als Reagens für Natronsalze und als Erkennungsmittel derselben in alkalischen oder neutralen Flüssigkeiten, welche Kalisalze enthalten. In Auflösung geht aber das Salz allmälig in basisches antimonsaures Kali über und verliert hierdurch seine Wirksamkeit als Reagens. — Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der durch Kochen gewonnenen Lösung des antimonsauren Kali's, welche daher kein freies Kali enthält, einen weissen Niederschlag von antimonsaurem Silberoxyd, der nur einen geringen Stich in's Gelbliche hat. Enthält hingegen die Auflösung freies Kali, wie z. B. die Lösung des durch Schmelzen von Antimonsäure mit Kalihydrat gewonnenen metaantimonsauren

Kali's, so ist der Niederschlag durch zugleich ausgeschiedenes Silberoxyd braun. Beide Niederschläge sind aber in Ammoniak vollständig löslich. Enthält aber die Auflösung nur die geringste Menge von antimoniger Säure, so ist der durch Silberoxydlösung entstandene Niederschlag in Ammoniak nicht vollständig löslich, es bleibt vielmehr stets etwas Schwarzes (antimonhaltiges Silber) ungelöst. — Antimonsäurehydrat mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, färbt sich allmälig orangeroth durch Bildung von Schwefelantimon. Prüfung der Antimonsäure auf antimonige Säure.

Das Antimonsäurehydrat giebt noch unterhalb der Glühhitze sein Wasser ab und nimmt eine gelbe Farbe an, welche beim Erkalten zwar heller wird, aber nicht ganz verschwindet. Stärker geglüht, verliert die Antimonsäure $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffs und wird wieder weiss, indem sie nun hierdurch in antimonsaure antimonige Säure übergegangen ist, nämlich $2 Sb^2O^5 = Sb^2O^3, Sb^2O^5 + 2O$. Wenn man daher Antimonsäure in einem schmalen Probircylinder, dessen offenes Ende mit einem Korke verschlossen wird, durch welchen eine an beiden Enden offene Glasröhre gesteckt ist, glüht, so entzündet sich ein glimmender Holzspahn, der an die Mündung der Glasröhre gehalten wird, von selbst und brennt mit lebhafter Flamme fort. Die antimonsaure antimonige Säure wird durch stärkeres Erhitzen nicht weiter verändert und schmilzt auch nicht. Sie wird durch Salzsäure schwieriger aufgelöst als die Antimonsäure. Die Lösung wirkt auf Goldchlorid reducirend. Weinstein längere Zeit damit digerirt, liefert beim nachherigen Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit keine Brechweinsteinkrystalle, sondern nach dem vollständigen Trocknen eine gesprungene gummiähnliche Masse. Die antimonsaure antimonige Säure wirkt auch nicht brechenerregend. Mit Kalihydrat im Silbertiegel eine kurze Zeit geschmolzen, liefert sie eine in Wasser vollständig lösliche Masse, in deren Lösung durch Goldchlorid und salpetersaure Silberoxydlösung die antimonige Säure nachweisbar ist. Wird aber das Schmelzen bei Luftzutritt längere Zeit unterhalten, so geht die antimonige Säure durch Sauerstoffaufnahme allmälig vollständig in Antimonsäure über und lässt sich dann nicht mehr nachweisen. Ueberführung der Antimonsäure in antimonsaure antimonige Säure und

Mit Antimonmetall oder Schwefelantimon erhitzt, wird die Antimonsäure zu antimoniger Säure reducirt, nämlich $3 Sb^2O^5 + 2 Sb^2 = 5 Sb^2O^3$, und $9 Sb^2O^5 + 2 Sb^2S^3 = 11 Sb^2O^3 + 6 SO^2$; ebenso verhält sich auch die antimonsaure antimonige Säure (S. 604). Da nun aber die reine antimonige Säure mit Schwefelantimon unverändert zusammenschmilzt, so kann die soeben erwähnte Bildung von schwefeliger Säure benutzt werden, um die antimonige Säure auf einen Gehalt an Antimonsäure oder antimonsaurer antimoniger Säure zu prüfen. in antimonige Säure.

Man erkennt das Antimonsäurehydrat an dem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohr ohne und mit Soda. Für sich er- Erkennung der Antimonsäure.

Erkennung der Antimonsäure.

hitzt, wird es Anfangs gelb, dann wieder weiss, schmilzt aber nicht, giebt auch keine Metallkörner, doch bedeckt sich die Kohle um die Probe herum mit einem weissen Beschlage. Mit Kobaltsolution befeuchtet und durchgeglüht, färbt sie sich schmutzig dunkelgrün, verhält sich also hierbei einigermaassen dem Zinkoxyd ähnlich. — Mit Soda erhitzt, wird das Antimonsäurehydrat leicht zu Metall reducirt, welches an seinem weiteren Verhalten als aus Antimon bestehend leicht erkannt werden kann. Auf beigemengte antimonige Säure kann sie durch Weinsteinlösung, auf antimonsaure antimonige Säure mittelst aufgelösten salpetersauren Silberoxyds in der oben angeführten Weise geprüft werden.

c) Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

$KOSb^2O^3,\bar{T} + HO$ oder $KOSb^2O^3, C^8H^4O^{10}, HO = 332{,}5$.

(Brechweinstein, Antimonweinstein, *Tartarus emeticus s. stibiatus, Tartras stibioso-kalicus, Stibio-Kali tartaricum.*)

Bereitung von Brechweinstein.

§ 417. Der **Brechweinstein** wird in pharmaceutischen Laboratorien am zweckmässigsten mit Anwendung des aus Algarottpulver gewonnenen Antimonoxyds (antimonige Säure) bereitet; man verfährt zu diesem Zwecke folgendermaassen. Man erwärmt in einer Porcellanschaale im Dampf- oder Sandbade 80 Th. destillirtes Wasser bis nahe zum Sieden und trägt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem Porcellanspatel eine innige Mischung aus 5 Th. von dem erwähnten Antimonoxyd und 6 Th. kalkfreien gereinigten Weinstein allmälig ein. Die Auflösung geht ziemlich rasch vor sich. Nachdem die ganze Mischung eingetragen, wird mit dem Umrühren noch eine Stunde lang fortgefahren und darauf die Flüssigkeit heiss filtrirt, wobei man die Vorsicht gebraucht, das zum Auffangen des Filtrats bestimmte Gefäss in heisses Wasser zu stellen, damit, so lange die Filtration dauert, Nichts herauskrystallisirt. Sobald alle Flüssigkeit abgeflossen ist, wird die Schaale und das Filter mit etwas heissem Wasser nachgespült, darauf die erstere gereinigt, das gesammte Filtrat hineingegossen, im Dampf- oder Sandbade soweit verdunstet, bis ungefähr nur noch die Hälfte von der ursprünglich genommenen Wassermenge übrig ist, und die Schaale endlich an einen kühlen Ort zum Krystallisiren des Inhalts hingestellt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen, letztere werden herausgenommen, die Mutterlauge wird in die Schaale zurückgegeben, verdunstet und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter durch Uebergiessen mit einer geringen Menge kalten destillirten Wassers ausgewaschen, dann auf weissem Fliesspapier trocken werden gelassen und darauf durch Zerreiben in einem Porcellanmörser in das feinste Pulver verwandelt. Die Verwandlung in feines Pulver kann auch auf die Art bewerkstelligt werden, dass man die Krystalle, ohne sie zu trocknen, in der vierfachen Menge

heissen Wassers löst und diese Lösung in eine das zweifache Volum höchst rectificirten Weingeistes enthaltende Flasche giesst. Der Brechweinstein fällt sogleich als blendend weisses feines Pulver nieder, welches im Filtrum gesammelt und nach Abfluss des Weingeistes auf Fliesspapier ausgebreitet an der Luft getrocknet wird. Das weingeistige Filtrat kann durch Abdestilliren wieder zu gute gemacht werden.

Eigenschaften des Brechweinsteins.

Der Brechweinstein stellt entweder glänzende, farblose, durchscheinende, zuweilen aber auch porcellanartige, mürbe, tetraëdrische Krystalle (2gliedrig hemiëdrisch), oder ein blendend weisses Pulver dar. Er enthält in 100 Th. 14,195 Kali, 43,399 Antimonoxyd, 39,7 Weinsäure und 2,706 Wasser, ist in 2 Th. heissen, 15 — 16 Th. kalten Wassers, nicht in Weingeist löslich. Die wässerige Lösung ist farblos und klar; Ammoniak, kohlensaures Kali und Natron veranlassen nach kurzer Weile eine Trübung, welche durch ein Uebermaass des Fällungsmittels nicht verschwindet; zweifach-kohlensaure Alkalien lassen die Lösung ungetrübt. Mineralsäuren veranlassen in der Lösung des Brechweinsteins ebenfalls Niederschläge, nicht aber Essig- und Weinsäure; Blutlaugensalz, gelbes und rothes, ist ohne Wirkung; Gallustinctur giebt einen reichlichen gelblichweissen Niederschlag; Schwefelwasserstoffwasser veranlasst eine rothe Färbung, aber keinen Niederschlag, wenn die Auflösung verdünnt ist; beim Erwärmen oder beim Zusatz einer Säure tritt jedoch sogleich eine Trübung ein. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der Auflösung des Brechweinsteins einen weissen Niederschlag, welcher durch Ammoniak gelöst wird, doch tritt nachträglich eine abermalige Trübung ein. Setzt man zu einer Brechweinsteinlösung Aetzkaliflüssigkeit zu, bis die Anfangs entstandene Trübung vollständig wieder verschwunden ist, und fügt salpetersaure Silberlösung hinzu, so erhält man einen reichlichen schwarzen Niederschlag, der in Ammoniak nicht löslich ist und demjenigen gleicht, der durch Silberlösung in der Lösung des antimonigsauren Kali's (S. 603) hervorgerufen wird. Quecksilberchlorid wird durch Brechweinstein zu Chlorür reducirt. Durch Erwärmen der gemischten Flüssigkeit wird die Reaction sehr beschleunigt. — Durch Erwärmen bis zum Siedepunkte des Wassers und wenig darüber verliert der Brechweinstein sein Krystallisationswasser (2,70 %), das Zurückbleibende hat die Zusammensetzung $KOSb^2O^3\overline{T}$ oder $KO\,Sb^2O^3, C^8H^4O^{10}$. Bei gesteigerter Erwärmung (bis 200°) gehen abermals 5,26 % oder 2 Aeq. Wasser fort, und das Zurückbleibende hat nun die Zusammensetzung $KO\,Sb^2O^3, C^8H^2O^8$. Das letztere Glied kann nicht mehr Weinsäure sein, geht aber beim Wiederauflösen in Wasser von Neuem darin über.

In Apotheken wird häufig der schnelleren und genaueren Dispensation wegen eine Auflösung von Brechweinstein in 60 Th. destillirten Wassers vorräthig gehalten. Eine solche Lösung ist aber der Zersetzung leicht

unterworfen und setzt nach einiger Zeit antimonige Säure ab, wodurch der Hauptzweck, die genauere Dispensation, ganz vereitelt wird. Diesem Uebelstande wird nach Ed. Harms dadurch abgeholfen, dass man den Brechweinstein in 50 Th. Wasser löst und der Lösung dann 10 Th. Weingeist zusetzt. Diese Lösung hält sich eine unbegrenzte Zeit unverändert.

Erkennung und Prüfung des Brechweinsteins.

Man erkennt den Brechweinstein als solchen an seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre; er verkohlt unter Verbreitung des Geruches nach verbrennender Weinsäure, liefert einen alkalischen Rückstand und Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind und für sich erhitzt unter Ausstossung eines weissen Rauches verbrennen, ohne dabei einen wahrnehmbaren knoblauchartigen Geruch kundzugeben (Abwesenheit von Arsen). Die wässerige Lösung zeigt gegen Schwefelwasserstoff das im Vorhergehenden beschriebene Verhalten. Die weitere gute Beschaffenheit wird folgendermaassen ermittelt:

a) Man wägt genau eine beliebige Menge ab, übergiesst in einem passenden Probircylinder mit der 15fachen Menge destillirten Wassers und erwärmt — die Auflösung muss vollständig geschehen, auch darf nach längerer Zeit in der erkalteten Flüssigkeit kein Niederschlag sich zeigen, gegenfalls enthält das Präparat fremde, in Wasser unlösliche oder in kaltem Wasser wenig lösliche Salze (Weinstein).

Quantitative Bestimmung der antimonigen Säure.

Mit noch grösserer Sicherheit kann man sich von der Abwesenheit fremder Salze in dem Brechweinsteine überzeugen, wenn man dessen Gehalt an antimoniger Säure quantitativ bestimmt, was mit Hilfe einer titrirten Iodlösung am schnellsten geschehen kann (Fr. Mohr), indem antimonige Säure in alkalischer Lösung durch freies Iod in Antimonsäure übergeführt wird, gemäss der Gleichung

$$Sb^2O^3 + 2HO + 2I = Sb^2O^5 + 2HI.$$

2 Aeq. Iod = 254 entsprechen somit 1 Aeq. antimoniger Säure = 144,32, oder 1,76 Gewichtsth. von ersterem 1 Gewichtsth. von letzterer. Man löst 0,2 Grmm. (= 200 Milligrmm.) von dem fraglichen Brechweinsteine in der 30fachen Menge Wasser auf, fügt doppelt soviel zweifach-kohlensaures Natron und ein wenig Stärkelösung und darauf von einer mittelst Iodkaliums bereiteten Iodlösung, welche in 100 Th. genau 1 Th. Iod enthält, behutsam hinzu, bis die beim Eintröpfeln eintretende blaue Färbung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Man wägt nun, wieviel von der Iodlösung, wovon 1000 Milligrmm. (= 1 Grmm.) gleich sind 10 Milligrmm. Iod, verbraucht worden, und dividirt mit 176 hinein, um die entsprechende Menge antimonige Säure und mit 76,4, um die entsprechende Menge Brechweinstein kennen zu lernen. Ist z. B. der geprüfte Brechweinstein vollkommen rein, so wird man auf 200 Milligrmm. (= 0,2 Grmm.) desselben 15277 Milligrmm. (= 15,277 Grmm.) von der Iodlösung bedürfen, also $\frac{15277}{176} = 86,8$ antimonige Säure und $\frac{15277}{76,4} = 200$ Brechweinstein. Zur Abwägung der Iodlösung kann man sich der in Fig. 92 dargestellten Bürette bedienen, oder man verfährt nach der von Mohr in seinem Lehrbuche der chemisch-analytischen Titrirmethode beschriebenen maassanalytischen Methode, wenn man sich im Besitze der betreffenden Apparate befindet.

b) Man vertheilt etwas von der oben erwähnten wässerigen Lösung in 2 Probircylinder, setzt einige Tropfen aufgelöste Wein-

säure zu und dann zu der einen Probe einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts, zu der andern einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds, in keinem Falle darf eine Trübung entstehen.

2. Antimon und Chlor.

§ 418. Antimon und Chlor verbinden sich unmittelbar unter Feuererscheinung zu Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entsprechend zusammengesetzt ist, also Sb^2Cl^5. Eine chlorärmere Verbindung, Sb^2Cl^3, wird erhalten, wenn ein Gemenge aus schwarzem Schwefelantimon und Quecksilberchlorid in den angemessenen Verhältnissen destillirt wird, nämlich $Sb^2S^3 + 3\,HgCl = 3\,HgS + Sb^2Cl^3$, oder wenn fein gepulvertes Schwefelantimon mit flüssiger Salzsäure gekocht wird, nämlich $Sb^2S^3 + 3\,HCl = 3\,HS + Sb^2Cl^3$. Im ersten Falle ist die Verbindung wasserleer und fest (*Butyrum Antimonii concretum*), im zweiten wasser- und salzsäurehaltig und flüssig (*Butyrum Antimonii liquidum*). In pharmaceutischen Laboratorien, wo eine grosse Menge sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases lästig ist, wendet man am zweckmässigsten zur Darstellung der flüssigen Spiessglanzbutter (*Liquor Stibii chlorati Ph. Bor.*) metallisches Antimon an, welches ausserdem noch den Vortheil hat, dass es leicht bleifrei gewonnen werden kann, was mit dem rohen Schwefelantimon nicht der Fall ist. Man verfährt folgendermaassen: Antimonchlorid und antimoniges Chlorid.

Man übergiesst in einer geräumigen Porcellanschaale 4 Th. sehr fein zerriebenes käufliches, aber bleifreies Antimonmetall mit 24 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. und setzt die Schaale im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein über einem Drahtnetz auf das Feuer. Man rührt mit einem Porcellanspatel um und prüft, wenn der Inhalt der Schaale heiss geworden, ob beim Zusatz von concentrirter Salpetersäure eine starke Reaction eintritt. Sobald dieses letztere der Fall ist, entfernt man die Schaale vom Feuer und fährt mit dem Zusatz von Salpetersäure behutsam fort, so lange als noch eine heftige Reaction sich kund giebt. Sollte die Flüssigkeit hierbei zu irgend einem Zeitpunkte opalisirend werden, so ist dieses ein Zeichen, dass es an Salzsäure fehlt, und es muss etwas davon nachträglich zugefügt werden. Ist alle Reaction beim Zusatze von Salpetersäure beendet, so fügt man zu dem Inhalt der Schaale abermals 3 Th. feines Antimonmetall, anfangs jedoch sehr vorsichtig und in kleinen Portionen, zu. Man setzt die Schaale wieder auf das Feuer, lässt bei mässigem Feuer unter zuweiligem Umrühren bis auf etwa die Hälfte verdunsten, giesst dann das Ganze in eine Porcellanmensur und stellt diese, damit der Inhalt sich kläre, durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die klare Flüssigkeit behutsam vom Bodensatze (ungelöstes Metall Darstellung der flüssigen Spiessglanzbutter.

Bereitung der flüssigen Spiessglanzbutter.

und möglicherweise Chlorblei) in eine tubulirte Retorte abgegossen, an die Retorte eine etwas Wasser enthaltende Vorlage angepasst und von dem Inhalt der Retorte so lange abdestillirt, bis die abfallenden Tropfen in dem vorgeschlagenen Wasser eine starke milchige Trübung veranlassen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Retorte in eine Flasche ausgegossen und durch allmäligen Zusatz von Wasser bis zum gesetzlich erforderten spec. Gewicht (1,345—1,350) verdünnt. Sollte die hierbei entstehende Trübung beim Umschütteln nicht vollständig verschwinden, so kann durch Zusatz von etwas Salzsäure nachgeholfen werden.

Bereitung von Antimonchlorid.

Der hierbei stattfindende Vorgang ist folgender: Antimonmetall wird auch im feingepulverten Zustande durch Salzsäure allein nicht angegriffen, kommt aber in höherer Temperatur Salpetersäure hinzu, so bewirkt diese eine Oxydation des Antimons unter Entwickelung von Stickoxydgas, und das entstandene Antimonoxyd wird durch die Salzsäure sogleich in Wasser und Chlorantimon übergeführt. Die Einwirkung findet mit grosser Heftigkeit statt, daher die Salpetersäure sehr vorsichtig zugesetzt und auch eine geräumige Schaale genommen werden muss, um vor Uebersteigen der Flüssigkeit gesichert zu sein. Uebrigens ist es gut, ein Gefäss mit Wasser bei der Hand zu haben, um nöthigenfalls durch Zugiessen desselben (was aber jedenfalls in die Mitte der Flüssigkeit, ohne die Wandungen der heissen Schaale zu benetzen, geschehen muss) eine etwaige zu heftige Einwirkung augenblicklich mildern zu können. Sobald Salpetersäure nicht weiter einwirkt, ist bei Anwendung der Materialien in den angegebenen Verhältnissen alles Antimon in Form von Antimonchlorid (Dritthalb-Chlorantimon, Sb^2Cl^5) aufgelöst, und dieses wird dann durch das nochmals zugefügte Antimonmetall zu antimonigem Chlorid (Sb^2Cl^3) reducirt. Man muss das Metall Anfangs behutsam zufügen, weil sonst in Folge der noch vorhandenen überschüssigen Salpetersäure unfehlbar ein Uebersteigen stattfinden würde; ist aber durch die erste Portion von dem Antimon diese Salpetersäure beseitigt, so kann das Uebrige ohne Gefahr auf einmal zugefügt werden. Durch die Destillation wird das Arsen entfernt, indem es als leichtflüchtiges Chlorarsen abdestillirt. Das rückständige antimonige Chlorid ist dann nur noch durch etwas Chloreisen verunreinigt, welches jedoch ohne Nachtheil ist. Setzt man die Destillation fort und wechselt die Vorlage, sobald der Siedepunkt der Flüssigkeit 230° C. erreicht oder das Ueberdestillirende in der Kälte erstarrt, so erhält man als Destillat wasserleeres antimoniges Chlorid.

Dessen Ueberführung in antimoniges Chlorid.

Dessen Eigenschaften.

Das feste antimonige Chlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine starre, farblose, durchscheinende, krystallinische, weiche Masse, welche bei 72° zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, die bei 230° siedet und in farblosen Dämpfen verdampft. Die flüs-

sige Spiessglanzbutter ist eine Auflösung dieses Chlorids in wässeriger Salzsäure, stellt eine klare, etwas gelbliche Flüssigkeit dar von stark ätzendem Geruch, welche auch auf alles Organische stark ätzend wirkt, sich mit Weingeist ohne Trübung mischt, durch Wasser dagegen unter Bildung eines sehr reichlichen weissen Niederschlages (Algarottpulver = $Sb^2Cl^3, 5\,Sb^2O^3$) zersetzt wird. Weinsäure hebt die Trübung wieder auf (Unterschied vom Chlorwismuth). Schwefelwasserstoffwasser veranlasst nun eine orangerothe Fällung. Das antimonige Chlorid absorbirt Chlorgas und geht dadurch in Antimonchlorid = Sb^2Cl^5 über, welches jedoch das aufgenommene Chlor nur lose gebunden hält und daher zur Chlorung gewisser organischer Verbindungen sehr geeignet ist. Eigenschaften der flüssigen Spiessglanzbutter.

Man erkennt die flüssige Spiessglanzbutter besonders an der reichlichen weissen Fällung beim Vermischen mit 6 und mehr Theilen Wasser und an dem orangerothen Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in der überstehenden Flüssigkeit hervorbringt. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem spec. Gewichte und dem Nichtgetrübtwerden beim Vermischen mit stärkstem Weingeiste nach vorgängigem Zusatz von etwas reiner Salzsäure — ein weisser krystallinischer Niederschlag könnte Chlorblei sein. Deren Erkennung.

3. Antimon und Schwefel.

Das Antimon geht mit Schwefel zwei, der antimonigen Säure und der Antimonsäure entsprechende Verbindungen ein, welche gegen basische Schwefelmetalle ebenfalls säureähnlich sich verhalten, daher antimoniges Sulfid (*Sulfidum stibiosum*) und Antimonsulfid (*Sulfidum stibicum*) genannt werden. Antimonsulfid und antimoniges Sulfid.

a) Antimoniges Sulfid.

$Sb^2S^3 = 168{,}3.$

(*Sulfidum stibiosum s. sulfuretum stibicum.*)

§ 419. Das antimonige Sulfid, zuweilen wohl auch Antimonsulfür genannt, kommt natürlich vor, führt bei den Mineralogen den Namen Grauspiessglanzerz, findet sich meistens strahlig-krystallinisch in den metallführenden Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges und wird durch einen einfachen Ausschmelzungsprocess von der begleitenden Bergart getrennt. Dieses ausgeschmolzene natürliche Schwefelantimon kommt unter dem Namen *Antimonium crudum* meist in Gestalt abgestumpfter Kegel im Handel vor, welche aussen fast schwarz, auf dem Bruche graphitfarben, strahlig-krystallinisch und metallglänzend sind. Es ist mehrentheils durch mancherlei fremde Substanzen, als Eisen, Blei, Kupfer, Arsen, verunreinigt. Um dieses zu ermitteln, übergiesst man in einem Kochfläschchen 25 Gr. von dem höchst fein Natürliches Schwefelantimon.

Prüfung des natürlichen Schwefelantimons.

zerriebenen Schwefelantimon mit 1 Loth reiner officineller Salzsäure und erwärmt bis zur vollständigen Lösung (mehrentheils bleibt eine geringe Menge quarziger Einmengungen zurück), welche man zuletzt durch Zusatz einiger Körnchen chlorsauren Kali's unterstützen kann. Die Lösung wird erkalten gelassen, mit soviel Wasser, als sie verträgt, verdünnt, filtrirt, das Filtrat in einem Becherglase durch Verdunsten concentrirt und darauf mit der doppelten Menge stärksten Weingeistes vermischt — bei Anwesenheit von Blei entsteht allmälig ein fein krystallinischer Niederschlag von Chlorblei. Man giesst oder filtrirt die Flüssigkeit klar ab, lässt den Weingeist verdunsten, giesst den Rückstand in ein Kölbchen zurück und fügt Schwefelkaliumlösung zu, bis der Anfangs entstandene orangefarbene Niederschlag vollständig weder aufgelöst ist, und stellt das Gemisch verschlossen bei Seite — bei Anwesenheit von Eisen und Kupfer lagert sich allmälig ein schwarzer Niederschlag ab; man giesst ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter und wäscht zu wiederholten Malen mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Man übergiesst das Filter mit erwärmter verdünnter Salzsäure, wodurch das Schwefeleisen gelöst wird, das Schwefelkupfer aber ungelöst zurückbleibt und dann leicht durch etwas Salzsäure, worin man etwas chlorsaures Kali gelöst hat, aufgenommen werden kann. Man lässt beide Lösungen verdunsten, nimmt dann mit Wasser auf und prüft die Flüssigkeiten mit den geeigneten Reagentien. — Um auf Arsen zu prüfen, vermischt man 25 Gr. von dem feingepulverten Schwefelantimon mit 100 Gr. feinzerriebenem chlorfreien salpetersauren Natron und trägt die Mischung in einen über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel allmälig ein und unterhält, nachdem Alles eingetragen, das Glühen noch eine Zeitlang. Die verpuffte Masse wird fein zerrieben, in einem Kochfläschchen mit kaltem destillirten Wasser digerirt, darauf filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt und einige Tropfen von einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zugefügt — bei Vorhandensein von Arsen in dem also behandelten Schwefelantimon entsteht ein röthlicher Niederschlag, arsensaures Silberoxyd.

Reines Schwefelantimon.

Reines schwarzes Schwefelantimon, *Stibium sulfuratum nigrum purum*, wird in chemischen Fabriken bereitet durch Zusammenschmelzen eines Gemenges aus sehr feingepulvertem Antimonmetall und Schwefel in dem Verhältnisse von 7 : 3. Es bildet nach dem Erkalten eine schwarze, glänzende, strahlig-krystallinische Masse, ist sehr spröde und giebt ein schwarzgraues schweres Pulver, welches durch Schlämmen von den gröberen Theilen getrennt wird. Es besteht in 100 Th. aus 71,48 Antimon und 28,52 Schwefel, besitzt ein spec. Gew. = 4,6, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur.

Bringt man geschmolzenes Schwefelantimon schnell in viel kaltes Wasser, so bietet die erstarrte Masse theilweise keine krystallinische Structur mehr dar, ist amorph, besitzt ein spec. Gew. = 4,15 und giebt ein rothbraunes Pulver. Dieses amorphe Schwefelantimon wird auch erzeugt, wenn man Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung eines Antimoniumoxydsalzes, z. B. Brechweinstein, oder von antimonigem Chlorid, wozu man etwas Weinsäure zugefügt, in Uebermaass einleitet, oder wenn man in einer verschlossenen Flasche ein Gemenge aus gleichen Theilen Schwefelcalcium, kohlensaurem Kali und höchst feingepulvertem Schwefelantimon mit der 10fachen Menge Wasser unter häufigem Umschütteln mehrere Tage hindurch heiss digerirt, die Flüssigkeit sich dann klären und mittelst eines Hebers in stark verdünnte Salzsäure unter fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Stabe einfliessen lässt, und zwar mit der Vorsicht, dass die Salzsäure zuletzt etwas vorwaltend bleibt. Der feurig-orangefarbene Niederschlag wird wohl ausgesüsst, nach Entfernung aller Säure ausgepresst und auf unglasirten Thonplatten endlich ausgetrocknet. Bei einer Temperatur über 100° entweicht das Hydratwasser, während die Farbe in das Rothbraune übergeht. Amorphes Schwefelantimon.

Wird das Schwefelantimon bei Luftzutritt erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf, der Schwefel verbrennt zu schwefeliger Säure, das Antimon zu antimoniger Säure, welche allmälig mehr oder weniger vollständig in antimonsaure antimonige Säure übergeht. Man nannte ehemals dieses Röstproduct Spiessglanzasche. Mit antimoniger Säure schmilzt das Schwefelantimon in jedem Verhältnisse zusammen, ohne zersetzt zu werden. Mit Antimonsäure geschmolzen dagegen, entsteht schwefelige Säure und antimonige Säure (vgl. §. 415). In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, wird es unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas vollständig reducirt, eben so auch beim Schmelzen mit vielen Metallen, wo aber der gewonnene Regulus stets etwas von dem zur Reduction angewandten Metall enthält (vgl. § 413). Auch Kohle wirkt in Weissglühhitze reducirend ein unter Erzeugung von Schwefelkohlenstoff. Mit Cyankalium geschmolzen, liefert es Metall, antimonschwefeliges Schwefelkalium und Rhodankalium. Chemisches Verhalten des Schwefelantimons.

Das Schwefelantimon ist in Wasser und Weingeist unlöslich, von erwärmter Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und in Antimonchlorür (antimoniges Chlorid) verwandelt, nämlich: $Sb^2S^3 + 3HCl = 3HS + Sb^2Cl^3$. Auch Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein; es entsteht antimonige Säure, und der Schwefel wird zum Theil abgeschieden, zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt.

Man erkennt das schwarze Schwefelantimon als solches am äusseren Ansehen, dem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre und gegen Chlorwasserstoffsäure. Für sich erhitzt, schmilzt Dessen Erkennung.

Erkennung des Schwefelantimons.

es, entwickelt schwefelige Säure, und die Kohle bedeckt sich mit einem weissen Anfluge von antimoniger Säure, welcher in der Reductionsflamme mit einem schwach grünlich-blauem Scheine verschwindet; mit kohlensaurem Natron erhitzt, liefert es Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind. Im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas gelöst zu einer Flüssigkeit, welche, in Wasser gegossen, eine milchig-trübe Mischung liefert, die durch Schwefelwasserstoffwasser orange wird. Die Reinheit wird ermittelt, wie S. 616 angegeben.

Verhalten des Schwefelantimons zu Alkalien.

§ 420. Wird in erwärmte verdünnte Aetzkalilösung sehr fein gepulvertes Schwefelantimon eingetragen, so lange als es noch vollständig verschwindet, so enthält die Flüssigkeit, in Folge einer zwischen dem alkalischen Oxyd und der metallischen Sulfosäure stattgefundenen partiellen Wechselzersetzung, schwefelantimoniges Schwefelkalium ($3KS, Sb^2S^3$) und antimonigsaures Kali ($KO Sb^2O^3$), welches letztere durch ein Uebermaass von Kali aufgelöst erhalten wird. Fährt man mit dem Zusatz von Schwefelantimon fort, so wird von diesem abermals ein Antheil in schwefelantimoniges Schwefelkalium und antimonige Säure verwandelt, welche letztere aber wegen Mangel an überschüssigem Kali nicht mehr gelöst bleiben kann, und theils als antimonigsaures Kali, theils als Antimonoxysulfuret ($Sb^2O^3 2 Sb^2S^3$) sich ausscheidet. Dieser ungelöste Rückstand hat eine grünlich-braune Farbe und gehört zu den Producten, die man ehemals unter dem Namen Spiessglanz- oder auch Metallsafran, *Crocus Antimonii s. Metallorum* begriff. Das in der Auflösung befindliche dreibasisch-schwefelantimonigsaure Schwefelkalium nimmt in der Siedehitze noch eine gewisse Menge Schwefelantimon auf, welches in der kalten Flüssigkeit nicht aufgelöst bleiben kann, sich daher während des Erkaltens in Gestalt eines rothbraunen Niederschlages daraus absondert. Wird die von diesem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit von Neuem mit einer frischen Portion Schwefelantimon gekocht, und die Abkochung heiss filtrirt, so entsteht während des Erkaltens abermals eine neue Portion von diesem Niederschlag, und so fort. Dieser Niederschlag ist aber keineswegs reines amorphes Schwefelantimon, sondern enthält immer wechselnde Mengen von übersaurem schwefelantimonigsauren Schwefelkalium, Antimonoxysulfuret und antimonigsaurem Kali beigemischt. Durch Behandlung mit einer heissen Lösung von Weinsäure verden dem Niederschlage alle diese Beimengungen entzogen, und es bleibt dann reines amorphes braunes Schwefelantimon zurück, welches vollkommen identisch ist mit demjenigen, welches durch Fällen einer verdünnten Brechweinsteinlösung durch Schwefelwasserstoffgas und Trocknen des ausgesüssten Niederschlages bei einer Temperatur über 100° erhalten wird.

Crocus Antimonii.

Amorphes Schwefelantimon.

Ein ganz ähnlicher Vorgang findet statt, wenn Schwefelantimon und kohlensaures Kali zusammengeschmolzen werden, indem hierbei die Kohlensäure unter Aufschäumen ausgetrieben wird. Die geschmolzene Masse wurde ehemals Spiessglanzleber, *Hepar Antimonii*, genannt. Ihr Verhalten zu Wasser ist verschieden, je nach den angewandten Gewichtsverhältnissen der Materialien. Bei 4 Th. Schwefelantimon auf 1 Th. kohlensaures Kali wird die Masse vom Wasser gar nicht angegriffen; bei 2 Th. kohlensaurem Kali auf 1 Th. Schwefelantimon ist sie im Wasser bis auf die etwaigen fremden Beimengungen des Schwefelantimons vollständig löslich; bei weniger von dem ersteren, bleibt ein mit dem oben erwähnten Metallsafran in der Zusammensetzung übereinstimmender Rückstand zurück, und wird die Masse in der Siedehitze mit Wasser behandelt, so entsteht auch hier beim Erkalten der Flüssigkeit ein brauner Niederschlag, welcher mit dem im Vorhergehenden erwähnten in Betreff der qualitativen Zusammensetzung zwar identisch, aber quantitativ verschieden ist. Dieser Niederschlag war ehemals unter dem Namen Mineralkermes (*Kermes minerale via sicca paratum*, *Sulfur stibiatum rubeum Ph. Bor. antiq.*) officinell, indem man ihn für gleichartig mit dem älteren, auf nassem Wege gewonnenen Mineralkermes, dem sogenannten Karthäuserpulver, hielt, von dem er aber durch einen bedeutenden Gehalt an Schwefelkalimetall (übersaures schwefelantimonigsaures Schwefelkalium) wesentlich sich unterscheidet.

Vorgang beim Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensauren Alkalien.

§ 421. Der echte Minerlkermes, *Kermes minerale, Stibium sulfuratum rubeum Ph. Bor.*, auch Karthäuserpulver, *Pulvis Carthusianorum*, genannt, weil es von einem Karthäusermönch, Namens Simon, zuerst mit gutem Erfolge als Arzneimittel angewandt wurde, wird bereitet durch mehrstündiges Kochen von feingepulvertem Schwefelantimon mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron in einem eisernen Kessel, unter zuweiligem Ersatze des verdunsteten Wassers, Filtriren, Auffangen des Filtrats in heissem Wasser und Erkaltenlassen. Während des Erkaltens entsteht in dem Filtrate ein roth-brauner Niederschlag, welcher nach vollständigem Erkalten gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst und auf unglasirten Thonplatten bei gelinder Wärme getrocknet wird. Der trockene Niederschlag besteht wesentlich aus amorphem Schwefelantimon mit wechselnden Mengen von krystallinischer antimoniger Säure, welche mit bewaffnetem Auge leicht erkannt werden kann. Durch Digestion mit Weinsäurelösung kann dieselbe hinweggenommen werden. — Der Vorgang bei dieser Kermesbildung ist folgender: Beim Kochen der verdünnten Lösung des kohlensauren Natrons mit dem krystallinischen Schwefelantimon findet zwischen einem Theil des Alkali's, dessen Kohlensäure an einen andern Theil übergehend zunächst die Entstehung von anderthalb-kohlensaurem Salz ver-

Mineralkermes.

Chemische Vorgänge bei der Kermesbereitung.

anlasst, eine Wechselreaction statt. Es wird antimonige Säure, die von der siedend heissen alkalischen Flüssigkeit gelöst wird, und eine entsprechende Menge Schwefelnatrium erzeugt, die Schwefelantimon löst, sich damit zu schwefelantimonigsaurem Schwefelnatrium verbindend. Die Menge des gelösten Schwefelantimons beträgt aber mehr, als die Flüssigkeit beim Erkalten aufgelöst enthalten kann, und dieses Mehr fällt eben beim Erkalten nieder. Ausserdem scheidet sich auch, aber weit langsamer, krystallisirte antimonige Säure aus, weil diese in dem Maasse, als sie aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht, an Löslichkeit verliert. Die Ausscheidung von antimoniger Säure dauert in der erkalteten Flüssigkeit noch fort, nachdem man dieselbe, sobald sie eben erkaltet ist, von dem braunrothen Niederschlage durch Abgiessen getrennt hat, so dass demnach der Kermes um so reicher daran ausfällt, je längere Zeit der Niederschlag in der Flüssigkeit verharrt. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali, wie ursprünglich der Fall war, anstatt kohlensauren Natrons, fällt der Gehalt an antimoniger Säure geringer aus, weil diese in der Lösung des Kalisalzes löslicher ist, als in der des Natronsalzes. Es kann sogar der Fall sein, dass, wenn der Niederschlag nach dem Erkalten der Flüssigkeit sofort von dieser letzteren getrennt wird, derselbe als vollkommen frei von antimoniger Säure sich zeigt. Die Abwesenheit von übersaurem schwefelantimonigsauren Schwefelnatrium in dem Niederschlage wird durch den grossen Ueberschuss an kohlensaurem Alkali im Verhältnisse zu der geringen Menge aufgelösten Schwefelantimons bedingt. Die Ausbeute an Kermes nach dem eben mitgetheilten Verfahren ist übrigens verhältnissmässig gering, was jedoch bei dem geringen Werth der Materialien und der sehr beschränkten Anwendung des Präparats wenig in Betracht kommt. — Indem man die von dem Niederschlage getrennte alkalische Lauge von Neuem mit einer frischen Portion Schwefelantimon sieden lässt und übrigens wie im Vorhergehenden verfährt, kann man zwar abermals eine neue Portion Niederschlag gewinnen, dieser ist aber weit reicher an antimoniger Säure, als der erstere, und darf demnach demselben in keinem Falle substituirt oder zugemischt werden. Die Mutterlauge kann jedoch ohne Bedenken zur Bereitung von Schlippe'schem Salz auf nassem Wege verwerthet werden.

Eigenschaften des Mineralkermes.

Der Mineralkermes ist ein sehr zartes rothbraunes Pulver, worin mittelst des Mikroskops kleine silberglänzende nadelförmige Krystalle erkannt werden können. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, wird aber durch anhaltendes Kochen mit vielem Wasser allmälig zersetzt, indem unter Wasserzersetzung antimonige Säure und Schwefelwasserstoff entstehen. Kalte verdünnte Salzsäure und ebenso aufgelöste Weinsäure nehmen nur die darin vorhandene antimonige Säure auf; erhitzte Salzsäure löst ihn vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Aetz-

ammoniak wirkt wenig darauf ein, gelbes Schwefelammonium löst ihn auf, ebenso Schwefelleberlösung. Auch durch Aetzkaliflüssigkeit kann er vollständig gelöst werden, wenn man diese mit Wasser verdünnt, erwärmt und den mit Wasser zerrührten Kermes in kleinen Portionen einträgt und schüttelt. Bei einem gewissen Ueberschuss bleibt jedoch ein krystallinischer, Anfangs weissgrauer, dann bei weiterem Zusatz gelblicher Rückstand, aus Antimonoxysulfuret und antimonigsaurem Kali bestehend, zurück. Eigenschaften des Mineralkermes.

Man erkennt den Mineralkermes als solchen am äusseren Ansehen und dem eben beschriebenen Verhalten gegen Salzsäure. Die Abwesenheit fremder Einmengungen ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Salzsäure und gelbem Schwefelammonium oder Schwefelleberlösung. Behufs der Prüfung auf Arsenik schüttelt man 30—40 Gr. (2—3 Grmm.) eine Zeitlang mit der 20 — 30fachen Menge einer kalk bereiteten Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron, filtrirt und versetzt das Filtrat behutsam mit reiner Salzsäure in geringem Uebermaasse — es darf keine gelbe Trübung eintreten. Dessen Erkennung und Prüfung.

b) Antimonsulfid.

$Sb^2S^5 = 200,3.$

(*Sulfidum stibicum.*)

§ 422. Das Antimonsulfid, gewöhnlich Goldschwefel, *Sulfur auratum,* oder auch orangefarbenes Schwefelantimon, *Stibium sulfuratum aurantiacum,* genannt, wird auf nassem Wege durch Zersetzung einer Auflösung von schwefelantimonsaurem Schwefelnatrium mittelst einer Säure gewonnen. Es ist also zunächst nothwendig, dieses letztere Salz darzustellen, was sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege geschehen kann.

a) Man erhitzt in einem hessischen Schmelztiegel von passender Grösse ein Gemisch aus 8 Th. wasserleerem schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohlenpulver bis zum ruhigen Fluss, und trägt dann unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe eine erwärmte Mischung aus 5 Th. feingepulvertem schwarzen Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel ein. Nachdem alles eingetragen und die Masse abermals ruhig fliesst, giesst man dieselbe in einen bereit stehenden eisernen Mörser aus, welchen man sogleich bedeckt, oder man nimmt den Tiegel aus dem Feuer heraus, setzt ihn auf einen heissen Ziegelstein und lässt ihn bedeckt erkalten. — Durch die Kohle wird hierbei zunächst das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses löst dann die weiter hinzugesetzte Mischung aus Schwefelantimon (antimonigem Sulfid) und Schwefel auf, damit schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, $3NaS, Sb^2S^5$, bildend. Darstellung von schwefelantimonsaurem Schwefelnatrium.

Die erkaltete Masse wird grob zerstossen, in einem eisernen Kessel mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, filtrirt und

das concentrirte Filtrat durch Abkühlen krystallisiren gelassen. Sollte das Filtrat während des Abkühlens durch sich abscheidendes braunrothes Schwefelantimon sich trüben, so kann diesem durch Zusatz von etwas Natronlauge abgeholfen werden. Man sammelt die Krystalle in einem Verdrängungstrichter, dampft die Mutterlauge weiter ein und lässt abermals krystallisiren. Die gesammelten Krystalle werden dann zwischen Fliesspapier vollends ausgetrocknet; die Ausbeute wird gegen 12 Th. betragen.

Darstellung von schwefelantimonsaurem Schwefelnatrium auf nassem Wege.

b) Man bringt in einem eisernen Kessel 20 Th. Aetznatronlauge, deren Gehalt an Natronhydrat $^1/_4$, deren spec. Gewicht folglich zwischen 1,28 und 1,29 beträgt, zum Sieden, löst darin 3 Th. gepulverten Schwefel auf und fügt dann nach geschehener Lösung 4 Th. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon hinzu. Man fährt unter zuweiligem Ersatze des verdampfenden Wassers mit dem Kochen fort, bis alles Schwefelantimon gelöst ist, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate wie im Vorhergehenden. — Bei diesem Processe entsteht zunächst durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefel und dem Natronhydrat unterschwefeligsaures Natron und Natriumübersulfuret, sodann durch Wechselwirkung zwischen diesem und dem antimonigen Sulfid dreibasisches schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, welches nebst dem unterschwefeligsauren Natron in die Flüssigkeit übergeht und durch Krystallisation von diesem getrennt wird, nämlich

$$a)\ 9\,NaOHO + 16\,S + Aq. = 3\,NaOS^2O^2 + 6\,NaS + 4\,S + Aq.$$

$$b)\ 6\,NaS + 4\,S + 2\,Sb^2S^3 + Aq. = 2(3\,NaS, Sb^2S^5) + Aq.$$

c) Bringt man die Aetznatronlauge im verdünnten Zustande unmittelbar mit dem Schwefel und Schwefelantimon in Wechselwirkung, so entsteht kein unterschwefeligsaures Natron, sondern antimonsaures Natron und schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, nämlich

$$18\,NaO + 16\,S + 8\,Sb^2S^3 = 5(3\,NaS, Sb^2S^5) + 3(NaOSb^2O^5).$$

Das sauerstoffantimonsaure Natron bleibt ungelöst, das schwefelantimonsaure Schwefelnatrium geht in die Lösung über. Dieses Verfahren, welches von Mitscherlich herrührt, wird von der preussischen und von der österreichischen Pharmakopöe vorgeschrieben. Auf 18 Gewichtsth. Schwefelantimon und $3^1/_2$ Gewichtsth. Schwefel wird die mittelst $32^1/_2$ Gewichtsth. krystallisirten kohlensauren Natrons und 13 Gewichtsth. gebrannten Kalks gewonnene Aetznatronlauge angewandt und mit dieser das Schwefelantimon und der Schwefel einige Stunden lang in einem eisernen Kessel gekocht. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt, das Filtrat verdampfen und durch Abkühlung krystallisiren gelassen. Man erhält weniger unbrauchbare Mutterlauge.

Das schwefelantimonsaure Schwefelnatrium (*Sulfostibias natricus*), gewöhnlich nach dem Entdecker Schlippe-

sches Salz oder auch Goldschwefelsalz genannt, bildet farblose oder schwach gelblich gefärbte tetraëdrische Krystalle, deren Zusammensetzung den Verhältnissen 3 NaS, Sb^2S^5, 18HO = 479,5 entspricht, welche demnach in 100 Th. 24,44 Schwefelnatrium (Natriumsulfuret), 41,80 Antimonsulfid und 33,76 Wasser enthalten. An der Luft werden sie oberflächlich braun durch Ausscheidung von Schwefelantimon, indem in Folge aufgenommenen Sauerstoffs etwas von dem Natriumsulfuret zu unterschwefeligsaurem Natron oxydirt wird. Sie sind in 3 Th. kaltem, viel mehr in heissem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Wird die wässerige Lösung mit fein gepulvertem metallischen Antimon gekocht, so wird unter Reduction des Antimonsulfids zu antimonigem Sulfid ein Theil des Metalls als antimoniges Sulfid aufgenommen, welches beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit als amorphes braunrothes Schwefelantimon niederfällt, jedoch durch etwas übersaures schwefelantimonigsaures Schwefelnatrium verunreinigt, welches durch Digestion mit Weinsäurelösung entfernt werden kann. Dasselbe findet auch statt, wenn die Lösung des schwefelantimonsauren Schwefelnatriums mit antimoniger Säure gekocht wird, doch entsteht hierbei gleichzeitig antimonsaures Natron. Schwefelantimonsaures Schwefelnatrium.

Säuren fällen aus der Lösung des schwefelantimonsauren Schwefelnatriums die Schwefelantimonsäure (Antimonsulfid) nieder, indem hierbei das Natriumsulfuret auf Kosten von Wasser zu Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, und Natriumoxyd, welches mit der angewandten Säure sich verbindet, zersetzt wird. Hierauf nun beruht die Gewinnung des als Arzneimittel angewandten Antimonsulfids oder Goldschwefels. Dessen Verhalten zu Säuren.

Man löst nämlich zu diesem Behufe 16 Th. von dem Sulfosalz in der 10fachen Menge Wasser auf, andrerseits verdünnt man in einem irdenen Topfe 5 Th. reine conc. Schwefelsäure*) mit der 20fachen Menge Wasser und giesst unter stetem Umrühren mit einem hölzernen Stabe die Salzlösung in die Säure ein, welche zuletzt etwas vorwaltend bleiben muss, um die Einmengung von Schwefeleisen zu verhüten. Man lässt absetzen, nimmt mittelst eines Glashebers die überstehende Flüssigkeit hinweg, giesst den Bodensatz auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt gut abtropfen, bringt den Rückstand in den Topf zurück, zerrührt ihn mit frisch ausgekochtem Wasser, lässt abermals absetzen und verfährt weiter, wie im Vorhergehenden. Man wiederholt diese Operationen noch 3—4mal, lässt endlich den wohl ausgewaschenen und ausgepressten Niederschlag auf unglasirten Thonplatten an einem mässig warmen Orte trocken werden und zerreibt ihn. Darstellung des Goldschwefels.

Das also gewonnene Präparat ist ein feines lockeres, fast geruch- und geschmackloses Pulver von dunkler orangerother Farbe,

*) Man kann hierzu auch gewöhnliche englische Schwefelsäure benutzen, doch muss man dieselbe vorher durch Verdünnung mit 6—8 Th. Wasser und Absetzenlassen vom Blei und darauf durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vom Arsen befreien.

Goldschwefel.

im vollkommen trockenem Zustande in 100 Th. 60,6 Antimon und 39,4 Schwefel enthaltend. Bei Ausschluss der Luft erhitzt, giebt es Schwefel ab und hinterlässt antimoniges Sulfid. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich; Salzsäure, damit erwärmt, zersetzt es, Schwefelwasserstoffgas wird entwickelt, Schwefel abgeschieden und Antimonchlorür geht in die Flüssigkeit über. Eine Auflösung von Weinsäure löst es nicht, nimmt aber doch eine sehr geringe Spur antimonige Säure auf, welche während des Trocknens an der Luft entstanden, daher auch die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser schwach orangegelb getrübt wird. Mit Wasser abgerieben und dann in einer verschlossenen Flasche mit Salmiakgeist digerirt, wird es vollständig oder fast vollständig gelöst. Aufgelöstes officinelles kohlensaures Ammoniak nimmt nur wenig davon auf. Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit entfärben es augenblicklich und lösen es als schwefelantimonsaures Sulfuret auf mit Hinterlassung von sauerstoffantimonsaurem Alkali, nämlich:

$$18 NaO + 8 Sb^2S^5 + Aq. = 5(3 NaS, Sb^2S^5) + 3(NaO, Sb^2O\) + Aq.$$

Zweifach-kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung. — Mit sauren Pflanzensäften längere Zeit in Berührung, erleidet der Goldschwefel allmälig eine Zersetzung; es wird Schwefelwasserstoff und antimonige Säure erzeugt, wodurch solche Mischungen heftig brechenerregende Wirkungen erlangen. Mischungen aus Kalomel und Goldschwefel sind ebenfalls bei längerer Aufbewahrung einer allmälig eintretenden wechselseitigen Zersetzung der Gemengtheile unterworfen und wirken daher ebenfalls brecherregend; es dürfen daher die sogenannten Plümer'schen Pulver nicht längere Zeit vorräthig gehalten werden.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt den Goldschwefel, an der Farbe, dem Verhalten vor dem Löthrohre und gegen Salzsäure. Auf der Kohle erhitzt, verbrennt er mit bläulicher Flamme und giebt einen weissen Beschlag auf der Kohle; mit Salzsäure gekocht, giebt er Schwefelwasserstoffgas aus und eine Flüssigkeit, welche, in Wasser gegossen, eine milchig-weisse Trübung veranlasst. — Man erforscht die gute Beschaffenheit:

a) durch Schütteln mit destillirtem Wasser, Filtriren und Prüfen des Filtrats mit Reagenspapieren und durch Verdunsten — es darf weder sauer noch alkalisch reagiren, noch auch einen merklichen Rückstand hinterlassen, gegenfalls ist das Präparat unvollständig ausgesüsst;

b) durch Digeriren mit Schwefelammoniumflüssigkeit — er muss ohne allen Rückstand aufgelöst werden, gegentheils enthält er fremdartige Einmengungen;

c) durch Schütteln von etwa 30—40 Gr. (2—3 Grmm.) mit der 20—30fachen Menge einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron, Filtriren und behutsames Versetzen des Filtrats

mit reiner Salzsäure in geringem Ueberschuss — es darf keine Trübung eintreten — eine gelbe Trübung würde auf Schwefelarsen hinweisen.

§ 423. Spiessglanzseife, *Sulfur auratum saponatum s. Sapo stibiatus s. antimonialis.* Dieses Präparat, welches gegenwärtig nur sehr selten als Arzneimittel verordnet wird, ist im Wesentlichen ein Gemisch aus Goldschwefelsalz und Alkaliseife in dem Verhältnisse von 1 : 3, und soll nach der gewöhnlichen Vorschrift durch Auflösen von 1 Th. Goldschwefel (Antimonsulfid) in Aetzkalilauge, wobei schwefelantimonsaures Schwefelkalium und antimonsaures Kali, das zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt, entstehen (vgl. S. 624), Verdünnen und Filtriren der Lösung, Vermischen des Filtrats mit 6 Th. medicinischer Seife und Verdunsten der Mischung bis zur Pillenconsistenz bereitet werden. Bei längerer Aufbewahrung, besonders wenn der Zutritt der Luft nicht vollständig abgesperrt ist, erleidet das Präparat eine Zersetzung, das Schwefelantimonsalz oxydirt sich allmälig zu antimonig- und endlich zu antimonsaurem Kali. Es ist daher vorzuziehen, die Spiessglanzseife *ex tempore* zu bereiten, was bei Anwendung des Goldschwefelsalzes sehr schnell ausgeführt werden kann. Man zerreibt zu diesem Behufe in einem Porcellanmörser 1 Th. dieses Salzes möglichst fein und mischt 3 Th. Seifenpulver dazu. *Sapo stibiatus.*

§ 424. Schwefelspiessglanzkalk. Ein anderes, gegenwärtig ebenfalls ziemlich obsolet gewordenes Antimonialmittel ist das ehemals unter dem Namen *Calx Antimonii c. Sulfure Hoffmanni* (*Calcaria sulfurato-stibiata*) bekannte Präparat. Nach den meisten Vorschriften soll es durch Glühen eines Gemisches aus Schwefelantimon und kohlensaurem oder entkohlensäuertem Kalk mit oder ohne Zusatz von Schwefel bereitet werden, wobei die von den Pharmakopöen vorgeschriebenen Verhältnisse der Ingredienzen sehr mannigfaltig unter einander abweichen. Ausserdem ist es auch auf diesem Wege nicht möglich, auch nach einer und derselben Vorschrift ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Je nach der grösseren oder geringeren Feinheit der Materialien, je nach der in Arbeit genommenen absoluten Quantität, je nach der schneller oder langsamer gesteigerten Temperatur u. s. w., wird der Gehalt des Präparats an dem die Wirksamkeit desselben wesentlich bedingenden schwefelantimonigen Schwefelcalcium verschieden ausfallen. Man würde diesen Uebelständen entgehen, wenn man das Mittel ganz einfach durch inniges Zusammenreiben von amorphem braunrothen Schwefelantimon mit Schwefelcalcium in bestimmten Verhältnissen (z. B. in den Verhältnissen von 1:4) bereitete. Man erhält auf diese Weise ein blass bräunliches Pulver, welches zum grossen Theil in Was- *Calcaria stibiato-sulfurata.*

ser löslich ist zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit von hepatischem Geruch und Geschmack, worin Säuren einen reichlichen orangerothen Niederschlag veranlassen.

52. Arsen.

$As = 2At = 75.$

(*Arsenium.*)

Vorkommen des Arsens im Mineralreiche. § 425. Das Arsenmetall, obwohl es natürlich sich vorfindet, war in älterer Zeit nicht bekannt; das ἀρσενικόν der griechischen Schriftsteller ist Schwefelarsen oder Operment. Der Darstellung des metallischen Arsens geschiet zuerst mit Bestimmtheit in den Schriften Albert's von Bollstädt (gewöhnlich unter dem Namen Albertus Magnus bekannt, welcher in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts Bischof von Regensburg war) Erwähnung. Das Arsen findet sich im Mineralreiche sowohl gediegen (gewöhnlich Scherbenkobalt, *Cobaltum in testis,* genannt), als auch vererzt, nämlich durch Sauerstoff in der Arsenikblüthe (arsenige Säure) und mehreren arsensauren Salzen, so im Pharmakolith (arsensaurer Kalk), im Skorodit und Würfelerz (arsensaures Eisenoxydoxydul), im Eisenpecherz (arsensaures Eisenoxyd), im Olivenerz, Linsenerz, Kupferglimmer und Kupferschaum (arsensaure Kupfersalze), ferner durch Schwefel im Realgar und im Rauschgelb oder Operment, endlich, und zwar am häufigsten, als Vererzungsmittel anderer Metalle, besonders des Eisens im Arsenikkies oder Giftkies, wovon man zwei Arten zu unterscheiden hat, nämlich weichen Giftkies, $= FeAs$, und harten Giftkies oder Misspickel, $FeAs, FeS^2$. Aus beiden Arten von Giftkies wird durch Erhitzen bei Luftabschluss metallisches Arsen, und durch Erhitzen bei Luftzutritt arsenige Säure gewonnen.

Arsenmetall. Das in den Handel kommende metallische Arsen (gewöhnlich *Cobaltum* genannt, obwohl es mit dem wirklichen Kobalt nichts gemein hat) ist entweder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherben ähnliche Bruchstücke, daher der Name Scherbenkobalt, von schwarzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet, oder es ist das aus dem Arsenkiese durch Sublimation gewonnene Product, welches gewöhnlich bröckliche, aus glänzenden Blättchen bestehende Massen darstellt. Frisch sublimirt besitzt das reine Arsen eine stahlgraue Farbe und starken Metallglanz, ein spec. Gewicht sehr nahe an 6. An der Luft läuft es leicht an in Folge einer sich bildenden dünnen Schicht von Suboxyd, wird blind und färbt sich bräunlich grauschwarz, ist geruchlos, spröde, geht bei schwacher Glühhitze unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Zustand über. Geschieht die Erhitzung bei Ausschluss der Luft in einer Retorte, einem Kolben oder auch gewöhnlichen Arzneiglase, welches man bis zur halben Höhe mit Sand umgeben in einen Tiegel stellt und mit

einem Kreitestöpsel verschliesst, so condensiren sich die Dämpfe in dem kälteren Theil des Apparats zu einer Kruste von glänzenden blätterigen Krystallen. Der Arsendampf riecht höchst widerlich knoblauchartig; dies ist für das Arsenmetall ganz besonders charakteristisch, so dass man es sogleich daran erkennen kann, und zwar sowohl wenn es in reiner Form vorliegt, als auch in vielen seiner Verbindungen mit andern Metallen. Man hat zu diesem Zwecke nur nöthig, eine kleine Probe von dem zu prüfenden Körper auf der Kohle mittelst des Löthrohres im Reductionsfeuer zu erhitzen — der Geruch kommt sogleich zum Vorschein —, auch entsteht auf der Kohle in einiger Entfernung von der Probe ein weisser Beschlag von arseniger Säure, in Folge stattgefundener Oxydation der Arsendämpfe durch atmosphärischen Sauerstoff. Der Beschlag ist weiss, in dünnen Lagen graulich und lässt sich durch blosses Erwärmen mit der Löthrohrflamme sogleich wieder forttreiben. Bläst man ihn hastig mit der Reductionsflamme an, so verschwindet er mit einem schwachen hellblauen Scheine, wobei der Knoblauchgeruch ebenfalls wahrgenommen wird. Auch bei gewöhnlicher Temperatur findet, wie schon erwähnt, eine Oxydation des Arsens zu arseniger Säure statt, besonders wenn es befeuchtet dem Zutritte der Luft dargeboten wird. Grosse Massen von gepulvertem Arsen sind schon auf diese Weise in Selbstentzündung gerathen. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird das Arsen leicht, besonders in der Wärme, zu arseniger Säure oxydirt. Chlorwasserstoffsäure und vegetabilische Säuren sind bei Ausschluss der Luft ohne Wirkung, bei Luftzutritt entsteht aber allmälig ebenfalls arsenige Säure, welche in die saure Flüssigkeit übergeht. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas als arsenigsaures Kali aufgenommen.

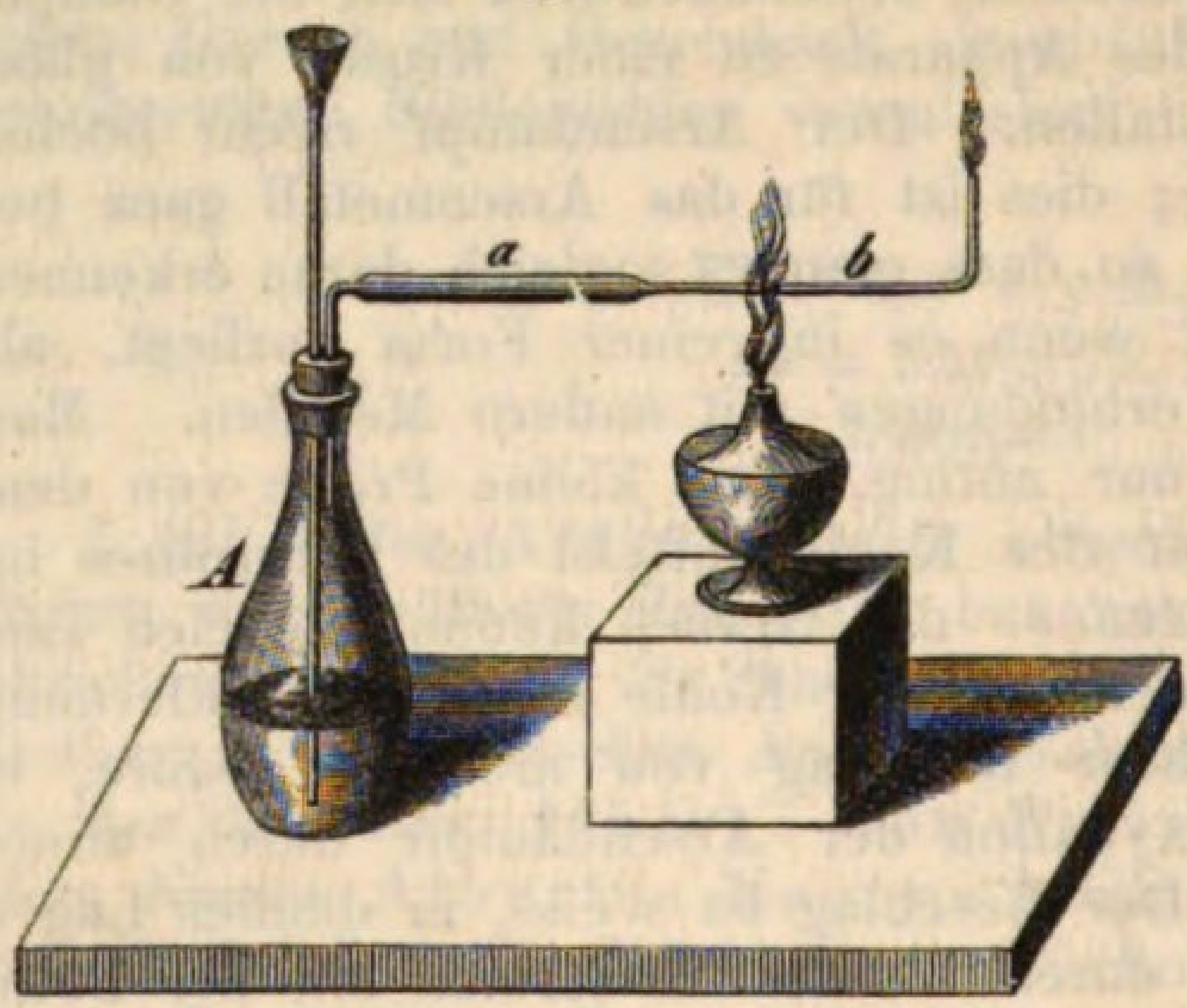
Eigenschaften des metallischen Arsens.

§ 426. Die Erkennung von oxydirtem Arsen im Allgemeinen in einer Flüssigkeit unterliegt keiner Schwierigkeit. Wird nämlich eine Auflösung irgend einer aus oxydirtem Arsen bestehenden oder oxydirtes Arsen enthaltenden Verbindung in Salzsäure zu verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, in welche metallisches Zink gelegt worden ist, zugesetzt, so wird in gleichem Momente durch das Zink Wasserstoff und Arsen frei gemacht. Ein Theil des Arsens scheidet sich, das Zink mit einem schwarzen Ueberzuge überkleidend, metallisch ab, während ein anderer Theil in *statu nascente* mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, AsH^3, eingeht, welche dem übrigen Wasserstoffgase sich beimengt, so dass nicht reines, sondern arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas auftritt, worin auch die geringfügigste Beimengung des ersteren leicht nachgewiesen werden kann, wenn man den Versuch in einem dem umstehend abgebildeten (Fig. 108) ähnlichen Apparate ausführt.

Erkennung des Arsens im Allgemeinen.

Erkennung des Arsens durch

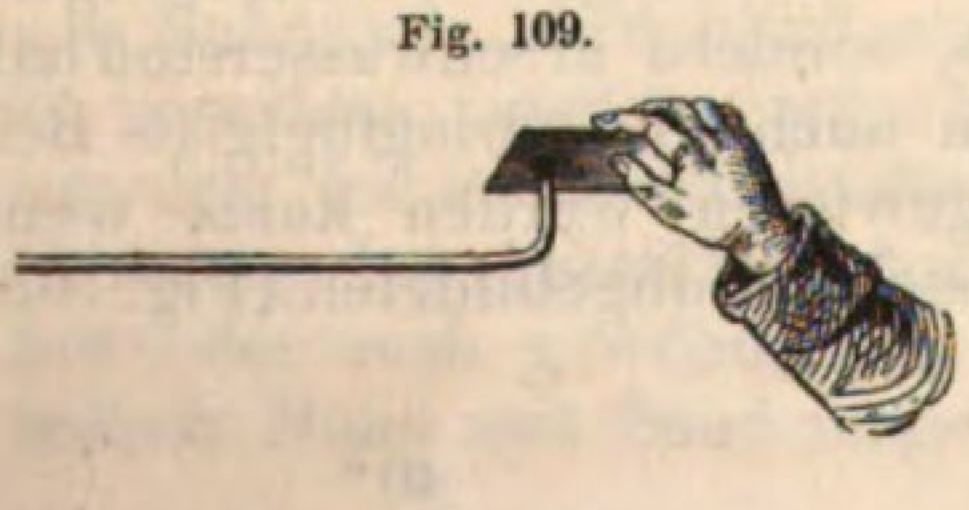
Fig. 108.



In die Flasche *A* werden einige Stäbe arsenfreien Zinks, darauf etwas reines Wasser bis etwa 1 Zoll über dem Boden eingebracht. Die Flasche wird dann mit einem doppelt tubulirten Kautschukstöpsel verschlossen und in den einen Tubus eine Trichterröhre, welche bis in das Wasser reicht, in den andern das zusammengesetzte Gasableitungsrohr eingepasst. Der weitere Theil dieses letzteren *a* ist lose mit Baumwolle gefüllt, um mechanisch etwa mitübergespritzte Feuchtigkeit zurückzuhalten und deren Uebergang in die in *a* mittelst eines Kautschukstöpsels eingefügte engere Röhre (*b*) zu verhindern. Diese letztere ist etwa eine Linie weit, am äusseren Ende im rechten Winkel nach oben gebogen und in eine feine offene Spitze ausgezogen und in dieselbe ein massiver Glasstab lose eingeschoben. Der letztere hat zum Zweck, theils der Glasröhre eine grössere Festigkeit zu verleihen, theils das durchströmende Gas beim Erhitzen in vervielfältigte Berührung mit den erhitzten Wandungen zu bringen. Soll nun die Prüfung vorgenommen werden, so wird durch die Trichterröhre reine Salzsäure in die Flasche *A* gegossen. Diese letztere nun reagirt auf das Zink, es wird Wasserstoffgas erzeugt, welches die atmosphärische Luft aus dem Apparate austreibt und an deren Stelle den Apparat anfüllt. Wenn man nach einigen Minuten Ursache hat, anzunehmen, dass alle atmosphärische Luft entfernt ist, kann das aus der feinen Oeffnung entströmende Gas durch Annäherung einer brennenden Kerze entzündet und auf seine Reinheit geprüft werden, was ganz einfach auf die Weise geschieht, dass man einen weissen Porcellanscherben horizontal über und in die Flamme hält — zeigt sich nach mehreren Minuten kein dunkler Fleck auf dem Porcellan, so ist das Wasserstoffgas, folglich auch das Zink und die Salzsäure arsenfrei, und man kann zur Prüfung der fraglichen Flüssigkeit schreiten. Zu diesem Ende giesst man etwas davon durch die Trichterröhre in die Flasche und spült erstere dann mit etwas Salzsäure nach. Bei Anwesenheit von Arsen in der Probe nimmt die Wasserstoffgasflamme nach kurzer Weile eine bläulich-

Ueberführung in Arsenwasserstoff.

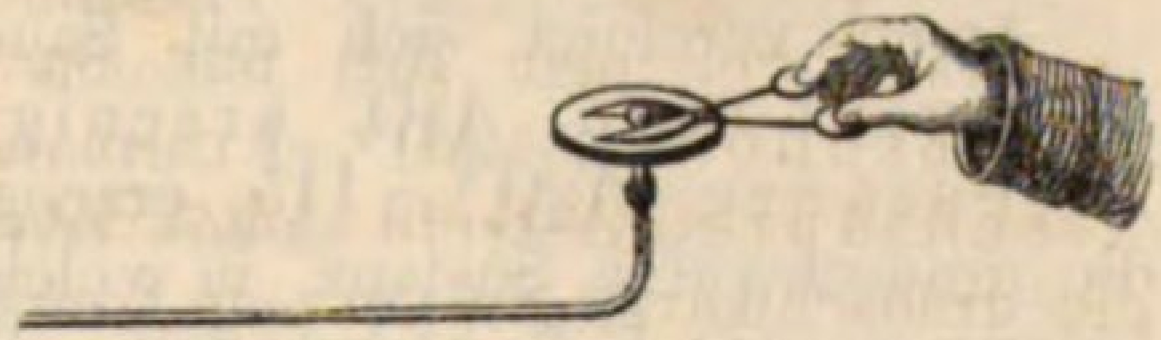
Fig. 109.



weisse Färbung an (bei Antimon eine grünlich-weisse); man hält eine Porcellanplatte oder die innere Deckelseite eines Porcellantiegels in und über die Flamme (Fig. 109) — bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein bräunlich grau-schwarzer Fleck auf dem Porcellan, welcher beim Uebergiessen mit Chlornatronflüssigkeit sogleich verschwindet (bei Antimon verschwindet er nicht); oder man betupft den Flecken mittelst eines in Schwefelammoniumflüssigkeit getauchten Glasstabes und lässt dann bei der Temperatur des kochenden Wassers eintrocknen — war es Arsen, so erscheint der Flecken nun gelb (bei Antimon erscheint er orangeroth); man hält oberhalb der Flamme des brennenden Gases, die Flamme selbst aber nicht berührend, den Deckel eines Porcellantiegels (Fig. 110) — bei Anwesenheit von Arsen lagert sich im Innern des Deckels arsenige Säure ab, welche nach vorgängigem Befeuchten mit einem Tropfen Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser an der gelben Färbung (Schwefelarsen), oder nach vorgängigem Befeuchten mit verdünntem Salmiakgeiste durch Silberlösung an der ebenfalls gelben Trübung (arsenigsaures Silberoxyd) als solche unzweifelhaft erkannt werden kann (bei Antimon erscheint durch Schwefelwasserstoffwasser eine orangerothe Trübung, Silberlösung zeigt keine Reaction); man erhitzt die enge Röhre, durch welche das Gas aus dem Apparate ausströmt, an einer Stelle durch eine untergehaltene Weingeistlampe zum Glühen (Fig. 108) — bei Anwesenheit von Arsen lagert sich an den Wandungen der Glasröhre und auf der Oberfläche des Glasstabes etwas unter- und oberhalb der erhitzten Stelle metallisches Arsen in Gestalt eines metallglänzenden stahlgrauen Ueberzugs ab (Antimon lagert sich, in Folge seiner weit geringeren Flüchtigkeit, ganz nahe an der erhitzten Stelle ab). Indem man nun den Glasstab aus der Röhre herausnimmt und über der Weingeistlampe erhitzt, wird das darauf abgelagerte Metall, wenn es Arsen ist, verflüchtigt und giebt sich durch den Knoblauchgeruch als solches unzweifelhaft zu erkennen. (Man bezeichnet gewöhnlich die eben beschriebene Erkennungsweise des Arsens durch Erzeugung von Arsenwasserstoffgas mit dem Namen Marsh'sche Probe, nach dem englischen Chemiker Marsh, welcher zuerst dieses Verfahren zu diesem Zwecke angewandt.) — Wird arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd strömen gelassen, so wird aller Arsenwasserstoff zersetzt und das Arsen unter Ausscheidung von metallischem Silber in arsenige Säure übergeführt (vgl. § 414).

Woran Arsenwasserstoffgas erkannt werden kann.

Fig. 110.



Marsh'sche Probe.

Die quantitative Bestimmung des Arsens geschieht am zweckmässigsten auf die Art, dass man es zunächst in Schwefelarsen

Quantitative Bestimmung des Arsens.

und dieses dann in arsensaure Ammoniak-Magnesia überführt. Bei + 100° C. getrocknet, hat diese Verbindung die Zusammensetzung $AmO\,2MgO,AsO^5 + HO = 190$, entsprechend 115 Arsensäure, 99 arsenige Säure und 75 Arsen. Nun sind $\frac{190}{115} = 1,652$, $\frac{190}{99} = 1,919$ und $\frac{190}{75} = 2,533$. Folglich giebt jedwede Menge bei = 100° C. getrockneter arsensaurer Ammoniak-Magnesia, durch 1,652, 1,919 und 2,533 getheilt, als Quotiente die entsprechende Gewichtsmenge Arsensäure, arseniger Säure und reinen Arsens.

1. Arsen und Sauerstoff.

Arsen-Sauerstoffverbindungen.

Arsen vereinigt sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen, Arsensuboxyd, AsO, arsenige Säure, $AsO^3 = 99$, und Arsensäure, $AsO^5 = 115$, erzeugend. — Das Arsensuboxyd ist die grauschwarze Sustanz, in welche sich metallisches Arsen beim Liegen an der Luft verwandelt. Beim Erhitzen, ebenso bei der Behandlung mit Wasser, sauren und alkalischen Flüssigkeiten, zerfällt es in metallisches Arsen und arsenige Säure. Die arsenige Säure ist wie die antimonige Säure ein amphoterisches Oxyd und giebt mit Weinsäure und Kali ein dem Brechweinstein ähnliches Salz, in welchem sie die Stelle einer Base einnimmt. Die Arsensäure ist ausschliesslich Säure.

a) Arsenige Säure.

$As^2O^3 = 99$.

(*Acidum arseniosum.*)

Weisser Arsenik.

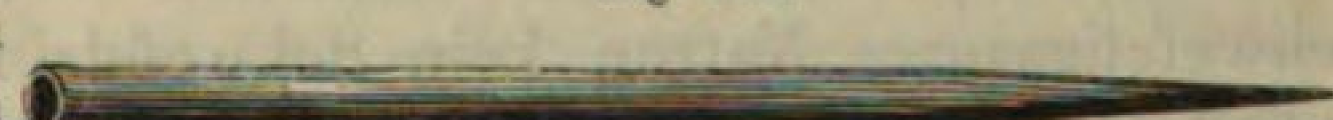
§ 427. Die arsenige Säure, gewöhnlich auch kurzweg weisser Arsenik (*Arsenicum album*) genannt, in 100 Th. aus 75,75 Arsen und 24,25 Sauerstoff bestehend, wird entweder als Nebenproduct beim Rösten der Kobalt-, Nickel- und Zinnerze gewonnen, indem man die von den Erzen abziehenden Dämpfe zur Condensation der arsenigen Säure in horizontale Canäle oder Kammern leitet, oder sie wird in eigenen Hütten (Gifthütten) erzeugt durch Rösten von Arsenikkies bei Zutritt der Luft. Das Eisen wird zu Eisenoxyd oxydirt und bleibt als solches auf dem Heerde zurück, das Arsen geht in arsenige Säure über, welche man in den eben erwähnten Kammern oder horizontalen Canälen (Giftfängen) sich condensiren lässt. Das reine Arsenikeisen (Arsenikalkies, weicher Giftkies) giebt hierbei reine pulverige arseniger Säure, das schwefelhaltige Aresnikeisen (harter Giftkies oder Misspickel) giebt eine von Schwefelsäure mehr oder weniger durchdrungene arsenige Säure. Das pulverige Sublimat kommt theils in diesem Zustande unter dem Namen Giftmehl unmittelbar in den Handel, theils wird es nachträglich noch einer wiederholten Sublimation unterworfen (raffinirt), und zwar in der Art, dass die arsenige Säure dabei zu einer durchscheinenden glasigen Masse (Arsenikglas) zusammenschmilzt. Das Arsenikglas, eine com-

Arsenige Säure.

pacte, durchscheinende, farblose oder schwach gelbliche glasige Masse, ist amorphe arsenige Säure. Mit der Zeit wird es allmälig von aussen nach dem Innern zu undurchsichtig, milchweissporcellanartig, indem es in krystallinische arsenige Säure sich umwandelt und dabei am spec. Gewichte abnimmt. Das spec. Gewicht der glasigen Säure ist nämlich 3,7385, das der porcellanartigen = 3,699 (Guibourt). Der Uebergang der amorphen arsenigen Säure in krystallinische geht auf nassem Wege sehr schnell vor sich und ist hier von Lichtentwickelung begleitet. Wird nämlich zerriebene glasige arsenige Säure mit Salzsäure in der Hitze behandelt, so wird davon eine grössere Menge gelöst, als die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst zu halten vermag. Dieses Mehr scheidet sich nun beim Erkalten krystallinisch ab, und man bemerkt im Dunkeln, wie die Entstehung eines jeden Krystalls von einem blitzähnlichen Leuchten begleitet ist. Werden die entstandenen Krystalle mit der Flüssigkeit, in welcher sie enstanden sind, von Neuem erwärmt, so werden sie wieder gelöst und entstehen beim Erkalten von Neuem, aber ohne Lichtentwickelung. Auf einem Porcellanscherben, Glas oder Platinblech erhitzt, verdampft die arsenige Säure, ohne vorher zu schmelzen, als ein weisser geruchloser Rauch; kommt aber dieser Rauch mit reducirenden Substanzen in Berührung, so tritt sogleich der auffallende knoblauchartige Geruch des Arsendampfes hervor. Dieses ist z. B. der Fall, wenn man etwas davon auf glühende Kohle oder glühendes Eisenblech streuet. Will man bei diesem Versuche das Arsen gleichzeitig sichtbar machen, so führt man denselben in einer Glasröhre von 1—$1\frac{1}{2}'''$ innerer Weite aus, welche man an einem Ende ausgezogen und zugeschmolzen hat (Fig. 111). Man bringt ein Körchen von der weissen Substanz in die Röhre, so dass es am äussersten Ende des ausgezogenen Theils zu liegen kommt, schiebt dann einen oder einige frisch ausgeglühte Kohlensplitterchen darüber und richtet die mittelst des Löthrohres seitwärts angeblasene Flamme einer Weingeistlampe zunächst auf die Kohle und, sobald diese glüht, auf die Probe — die arsenige Säure verdampft und wird beim Hinüberströmen über die glühende Kohle von dieser zu Metall reducirt, welches oberhalb der erhitzten Stelle zu einem metallisch glänzenden grauschwarzen Sublimat sich verdichtet. Man schneidet nach dem Erkalten mittelst einer kantigen Feile das äusserste verschlossene Ende der Röhre ab, hält sie dann in senkrechter Stellung mit diesem Ende nach oben, die untere Oeffnung mit dem Finger verschliessend, und erhitzt den obern Theil mittelst des Löthrohres einen Augenblick, um das Sublimat zu verflüchtigen und sich durch die Erscheinung des knoblauchartigen Geruchs zu

Erkennung der arsenigen Säure in Substanz.

Fig. 111.



Erkennung der arsenigen Säure durch Erzeugung von Kakodyloxyd.

überzeugen, dass es Arsen ist. — Wird ein Körnchen arseniger Säure mit etwa dem doppelten Volum trockenen essigsauren Kali's oder Natron's in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so entwickelt sich der eigenthümliche ausserordentlich widerliche Geruch nach Kakodyloxyd (Arsenbimethyloxyd, vgl. S. 278), welcher für die arsenige Säure ebenfalls sehr charakteristisch ist.

Verhalten der arsenigen Säure gegen Reagentien auf nassem Wege.

Vom Wasser wird die arsenige Säure sehr langsam gelöst, in der Siedehitze geht die Auflösung schneller vor sich. Bei anhaltendem Kochen nimmt das Wasser $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ arsenige Säure auf. Wird die Flüssigkeit noch heiss von dem Ungelösten abfiltrirt, so scheiden sich beim Erkalten gegen $^2/_3$ von dem Aufgelösten in kleinen oktaëdrischen Krystallen ab. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, schmeckt etwas herb und schwach metallisch, hintennach süsslich, wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt, nach vorgängigem oder bei nachträglichem Zusatz von etwas Salzsäure gelb gefällt; der Niederschlag, arseniges Sulfid, ist in Schwefelammonium löslich (Unterschied von dem ähnlichen Cadmiumniederschlage), ebenso auch in säurefreien, einfach- und zweifach-kohlensauren Alkalien (Unterschied von Zinn und Antimon), dagegen nicht löslich in erwärmter Chlorwasserstoffsäure (weiterer Unterschied von Antimon und Zinn). Derselbe, aber mehr orangegelbe Niederschlag von Schwefelarsen entsteht auch, wenn zu einer mit Salzsäure versetzten und erwärmten Lösung von arseniger Säure eine Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron zugesetzt und mit der Erwärmung fortgefahren wird (weiterer Unterschied vom Zinn, aus dessen Lösung in überschüssiger Salzsäure unter ähnlichen Verhältnissen durch unterschwefeligsaures Natron kein Schwefelzinn gefällt wird, worauf zuerst H. Vohl aufmerksam gemacht. Ann. d. Ch. u. Pharm. XCVI, 237). — Durch aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd entsteht in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure bei nachträglichem tropfenweisen Zusatz von verdünntem Salmiakgeist oder aufgelöstem reinen kohlensauren Natron ein blassgelber Niederschlag (arsenigsaures Silberoxyd), welcher dem durch dasselbe Reagens in Phosphorsäure unter ähnlichen Umständen erzeugten ähnlich ist. — Durch aufgelöstes schwefelsaures Kupferoxyd und nachherigen tropfenweisen Zusatz von verdünntem Salmiakgeist oder einer Auflösung von kohlensaurem Kali entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag, welcher von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit mit blauer Farbe gelöst wird. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit entfärbt, während rothes Kupferoxydul niederfällt und die arsenige Säure in Arsensäure übergeht. — Bringt man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von einer Auflösung von arseniger Säure auf einen blanken Streifen Kupferblech, fügt darauf einen Tropfen conc. reiner Chlorwasserstoffsäure hinzu und erwärmt gelinde, so bedeckt sich das Kupfer mit einem grauen

glänzenden Ueberzuge von metallischem Arsen. — Wird eine wässerige Lösung von arseniger Säure mit ungetrocknetem (gallertartigem) Eisenoxydhydrat in Uebermaass digerirt, so wird der Flüssigkeit alle arsenige Säure entzogen und als unlösliches arsenigsaures Eisenoxydhydrat niedergeschlagen, welches auch in den Flüssigkeiten des Organismus unlöslich ist. Hierauf beruht die Anwendung des feuchten Eisenoxydhydrats als Gegengift bei Vergiftungen durch arsenige Säure (vgl. S. 523). — Hydratisches Schwefeleisen verwandelt die gelöste arsenige Säure nicht minder schnell in Schwefelarsen und macht dieselbe hierdurch ebenfalls unschädlich. — Eine freies Ammoniak enthaltende Auflösung irgend eines Magnesiasalzes bringt in einer Auflösung von arseniger Säure einen Niederschlag von arsenigsaurer Magnesia hervor, welche durch einen bedeutenden Zusatz von Chlorammonium aufgelöst wird (Unterschied von Arsensäure).

Wodurch die Giftigkeit der arsenigen Säure beseitigt wird.

Manche Säuren lösen die arsenige Säure in sehr reichlicher Menge auf, so besonders Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure. Weinstein löst die arsenige Säure sehr leicht auf und giebt damit ein krystallisirbares Salz, Arsenikweinstein, welches in der Zusammensetzung mit dem Antimonweinstein oder sogenannten Brechweinstein übereinstimmt, aber weit löslicher ist. Aus der heiss bereiteten Lösung in Salzsäure krystallisirt beim Erkalten ein grosser Theil der arsenigen Säure in Oktaëdern heraus, was als Beweis dienen kann, dass die arsenige Säure durch die Chlorwasserstoffsäure nicht in arseniges Chlorid übergeführt worden ist. Wird aber die Lösung in einem Destillationsapparate in der Siedehitze verdunstet, so destillirt doch ein Theil des Arsens als Chlorarsen über. Besonders ist dies der Fall, wenn eine arsenige Säure haltige Flüssigkeit mit Schwefelsäure und einem Uebermaasse von Kochsalz der Destillation unterworfen wird, so dass man hierauf ein Verfahren gegründet hat, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Arsen nachzuweisen (F. C. Schneider). Schwefelwasserstoff bringt in einer salzsäurehaltigen Auflösung von arseniger Säure augenblicklich einen gelben Niederschlag hervor, welcher durch seine Leichtlöslichkeit in Alkalien sich als Schwefelarsen (arseniges Sulfid) charakterisirt und sogleich von dem ähnlichen Cadmiumniederschlage, durch seine Löslichkeit in kohlensauren Alkalien von dem gelben Schwefelzinn unterscheidet. — Metallisches Zink bedeckt sich in einer salzsäure- oder auch schwefelsäurehaltigen Auflösung der arsenigen Säure mit einem schwarzen Ueberzuge von metallischem Arsen, gleichzeitig wird aber auch Arsenwasserstoffgas erzeugt, welches sich dem übrigen Wasserstoffgas beimengt und demselben Eigenthümlichkeiten mittheilt, welche es möglich machen, auch die kleinste Menge solcher Beimengung darin zu erkennen (vgl. S. 628). — Salpetersäure oxydirt die arsenige Säure zu Arsensäure, besonders wenn sie concentrirt angewandt wird, und löst sie als solche

Verhalten der Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure gegen Reagentien.

auf. Noch leichter geht die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure unter Vermitteluug des Chlors vor sich, daher auch die Anwendung einer titrirten Auflösung von arseniger Säure in verdünnter Salzsäure (Gay-Lussac) oder kohlensaurer Natronflüssigkeit (Pénot) als chlorometrische Flüssigkeit.

Arsenige Säure als chlorometrische Substanz.

Der Vorgang hierbei lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2HCl$. 2 Aeq. Chlor = 71 werden somit durch 1 Aeq. arsenige Säure = 99, 2 Grane durch 2,8 Grane, zum Verschwinden gebracht. Bereitet man sich daher eine Auflösung von 28 Gr. arseniger Säure in 972 Gr. Salzsäure und Wasser, so entsprechen je 100 Gr. von dieser Flüssigkeit 2 Gr. Chlor und können in ähnlicher Weise wie schwefelsaures Eisenoxydul (S. 117) zur quantitativen Prüfung des Chlorwassers dienen. Um zu erkennen, wann die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure vollendet ist, hat man nur nöthig, der Probeflüssigkeit zunächst durch einige Tropfen Indiglösung eine schwache blaue Färbung zu ertheilen. Das Chlor, welches bei Abwesenheit von arseniger Säure auf die blaue Färbung sogleich bleichend einwirken würde, übt im gegenwärtigen Falle diese Wirkung erst dann aus, wenn alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist. Diese Prüfung hat demnach vor der mit Eisenoxydullösung den Vorzug der grösseren Bequemlichkeit; wegen der grossen Giftigkeit des Prüfungsmittels ist jedoch deren Anwendung in pharmaceutischen Laboratorien nicht wohl zu empfehlen und aus dem Grunde auch an den betreffenden Stellen nicht erwähnt worden. Eine ausführliche Anleitung zur Anwendung der arsenigen Säure in Form von flüssigem arsenigsauren Natron als chemisch-analytische Titrirflüssigkeit hat übrigens Fr. Mohr in seinem Lehrbuche der chemisch-analytischen Titrirmethode (1855) niedergelegt und kann daselbst nachgesehen werden.

Iod führt die mittelst Salzsäure gelöste arsenige Säure nicht in Arsensäure über, wohl aber, wenn deren Lösung mittelst kohlensauren oder essigsauren Natrons bewirkt worden ist, und es beruht hierauf die maassanalytische Bestimmung der arsenigen Säure mittelst einer titrirten Iodlösung, und umgekehrt die maassanalytische Bestimmung freien Iods mittelst einer titrirten Lösung von arsenigsaurem Natron (a. a. O. S. 295 ff.).

Arsenigsaure Salze.

Auflösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen arsenige Säure in reichlicher Menge auf, besonders in der Wärme, ohne dass dadurch die alkalische Reaction vollständig aufgehoben werde. Die ammoniakalische Auflösung lässt beim Verdampfen die arsenige Säure rein zurück. In den alkalischen Lösungen der arsenigen Säure ruft Schwefelwasserstoff keine sichtbare Reaction hervor, diese tritt aber sogleich ein, wenn eine Säure zugesetzt wird. Die Verbindungen der arsenigen Säure mit den alkalischen Erden und mit Magnesia sind in Wasser unlöslich, löslich aber in Auflösungen von Salmiak und überhaupt von Ammoniumsalzen. Die in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze sind in Salzsäure und auch in Salpetersäure löslich. Die salzsaure Lösung verhält sich in Berührung mit metallischem Zink, mit metallischem Kupfer und gegen Schwefelwasserstoff wie die salzsaure Lösung der reinen arsenigen Säure; nur wenn die Base des arsenigsauren Salzes zu denen gehört, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, lässt sich auf diese Weise die arsenige Säure nicht unmittelbar erkennen. Man muss

in solchem Falle die saure Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases mit einem Uebermaasse von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit versetzen und dann erst das Schwefelwasserstoffgas einströmen lassen. Hierbei werden die vorhandenen, durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung fällbaren Schwermetalle in Schwefelmetalle verwandelt und als solche gefällt, während das Arsen als schwefelarsenigsaures Schwefelkalium gelöst bleibt und nach dem Abfiltriren aus dem Filtrate durch Salzsäure als Schwefelarsen (arseniges Sulfid) gefällt werden kann. Diesen Weg kann man z. B. einschlagen, wenn man grüne Malerfarben, welche mehrentheils arsenigsaures Kupferoxyd enthalten, qualitativ prüfen will. Die arsenige Säure haltigen Kupferfarben sind übrigens auch dadurch von denen, welche keine arsenige Säure enthalten, unterschieden, dass die mittelst Salzsäure bewirkte Auflösung durch verdünnte Kalilauge in Uebermaass nicht gefällt wird, sondern eine klare blaue Flüssigkeit liefert, woraus beim Erwärmen rothes Kupferoxydul gefällt wird, wobei die arsenige Säure in Arsensäure übergeht. Kupferfarben, welche keine arsenige Säure enthalten, geben einen schwarzen Niederschlag von Kupferoxyd (vgl. S. 574). **Erkennung arsenigsaurer Metallsalze.**

§ 428. Von arsenigsauren Salzen ist das arsenigsaure Kali in der Form von sogenannter Fowler'scher Solution (*Solutio arsenicalis Fowleri*) officinell. Man bereitet sie durch Digestion gleicher Quantitäten reiner arseniger Säure und reinen kohlensauren Kali's mit Wasser. Sobald die arsenige Säure aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit in ein tarirtes Gefäss, welches bereits die vorgeschriebene Menge des aromatischen Spiritus enthält, filtrirt und nach vollständigem Abfluss der Flüssigkeit das Gefäss, worin die Auflösung vorgenommen, und das Filter mit soviel Wasser nachgespült, als nothwendig, damit das Gewicht des Ganzen das 90fache vom Gewichte der arsenigen Säure betrage. Dieses Verhältniss ist von der preussischen, österreichischen, hannöverischen, hessischen, sächsischen Pharmakopöe recipirt; andere weichen davon ab, so die schwedische, welche das Verhältniss von 1 : 96, die londoner, hamburgische, holsteinische und amerikanische, welche das Verhältniss von 1 : 120, die pariser und die baierische, welche das Verhältniss von 1 : 200 vorschreiben. *Solutio Fowleri.*

Man erkennt die Fowler'sche Solution als solche an dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser vor und nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. — Schwefelwasserstoffwasser veranlasst in der Fowler'schen Flüssigkeit unmittelbar keine Fällung, sondern höchstens eine schwachgelbe Färbung, wird aber vor oder nach etwas Salzsäure zugesetzt, so entsteht sogleich der charakteristische gelbe Niederschlag. — Salpetersaure Silberlösung bringt sogleich einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd hervor. — Die gute Beschaffenheit des Mittels wird bedingt durch **Deren Erkennung.**

Quantitative Prüfung der Fowler-schen Solution.

einen der Vorschrift genau entsprechenden Gehalt an arseniger Säure, was sich daraus ergiebt, dass die einem Grane von letzterer entsprechende Menge von der Solution durch 82 Gr. einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, worin in 100 Theilen $6\frac{1}{3}$ Th. Silbersalz enthalten sind, so vollständig ausgefällt wird, dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch einen neuen Zusatz von der Silberlösung keine weitere Trübung erleidet. Das Gegentheil würde einen grösseren Gehalt an arseniger Säure zu erkennen geben.

Der Niederschlag ist $3AgO, AsO^3$, enthält folglich auf 99 arsenige Säure 348 Silberoxyd, entsprechend 510 salpetersaurem Silberoxyd, folglich $99:510 = 1:5{,}15$. Nun verhalten sich aber $6{,}33 : 100 = 5{,}15 : 82$.

Die *Aqua arsenicalis Harlesii* enthält anstatt arsenigsauren Kali's arsenigsaures Natron. Der Gehalt an arseniger Säure soll auch nur $^1/_{128}$, nämlich eine halbe Drachme auf 8 Unzen Flüssigkeit, betragen.

Mit grosser Genauigkeit lässt sich in dieser und in der Fowler'schen Solution, wie überhaupt in jeder alkalischen Lösung von arseniger Säure, der Gehalt an arseniger Säure mittelst einer Iodlösung von bekannter Stärke (1 : 100) bestimmen, indem, wie oben angeführt, die arsenige Säure unter solchen Verhältnissen durch Iod in Arsensäure übergeführt wird, entsprechend der Gleichung: $AsO^3 + 2HO + 2I = AsO^5 + 2HI$. Auf 99 arsenige Säure werden somit 254 Iod, oder auf 1 arsenige Säure 2,5656 Iod verbraucht. Behufs der Prüfung wägt man eine beliebige Menge, etwa 100 Gr. oder 10 Grmm., von der fraglichen Solution in einem Becherglase ab, fügt noch etwas aufgelöstes essigsaures Natron und Stärkelösung und darauf von der Iodlösung hinzu, bis die Anfangs eintretende blaue Färbung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, bestimmt dann, wieviel Gewichtstheile von der Lösung zu diesem Zwecke verbraucht worden, und dividirt, um die entsprechende Menge arsenige Säure kennen zu lernen, mit 256,56 hinein (vgl. S. 634).

b) Arsensäure.

$AsO^5 = 115$.

(*Acidum arsenicum.*)

Bereitung von Arsensäure.

§ 429. Die Arsensäure wird am einfachsten dargestellt durch höhere Oxydation von arseniger Säure mittelst Salpetersäure. Zu diesem Behufe erwärmt man in einem Glaskolben von passender Grösse im Sandbade oder über der Weingeistlampe 3 Th. Salpetersäure von 1,35 bis nahe zum Sieden und trägt dann in kleinen Portionen 1 Th. feingepulverte arsenige Säure allmälig ein. Unter Entwickelung von salpetriger Säure wird die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt, nämlich: $AsO^3 + (NO^5 + Aq) = NO^3 + (AsO^5 + Aq)$, und als solche aufgelöst. Die Lösung wird hierauf in eine Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur oder in eine Platinschaale ausgegossen, verdampft und der Rückstand bis zur vollständigen Austreibung aller rückständigen Salpetersäure erhitzt. Doch darf die Hitze 300—350° C. nicht übersteigen.

Eigenschaften der Arsensäure.

Der Rückstand ist wasserleere Arsensäure, welche in 100 Th. 65,3 Arsen und 34,7 Sauerstoff enthält. Mit Wasser übergossen, wird sie nur langsam gelöst, in dem Maasse als sie durch chemische Aufnahme von Wasser in dreifach-gewässerte Arsensäure ($3HO, AsO^5$) übergeht. Wird die gewonnene Lösung bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunstet und dabei erhalten, bis keine weitere Gewichtsverminderung stattfindet, so hat der Rückstand die eben angegebene Zusammensetzung, geht aber innerhalb einer Temperatur von von 140—180° C. in $2HO, AsO^5$ und bei 200° in HO, AsO^5 über, welches eine glänzend weisse perlmutterartige Masse darstellt, welche mit lauwarmem Wasser übergossen sich ziemlich leicht und mit grosser Wärmeentwickelung löst, indem sie in dreifach-gewässerte Säure übergeht. In der bis zur Syrupsdicke abgedampften Lösung dieser letzteren bilden sich zuweilen klare durchsichtige Krystalle, welche dreifach-gewässerte Arsensäure mit 1 Aeq. Krystallwasser ($3HO, AsO^5 + HO$) sind und mit Wasser in Berührung sich fast augenblicklich unter bedeutender Temperaturerniedrigung lösen. — Die Arsensäure wirkt sehr giftig, aber bei gleicher Concentration der Lösung in geringerem Grade als die arsenige Säure. Die concentrirte Lösung wirkt ätzend. Wenn man die Hände häufig mit einer Arsensäurelösung in Berührung lässt, welche hinreichend verdünnt ist, um nicht ätzend zu wirken, so spürt man lange Zeit nichts, aber nach und nach stellt sich ein peinliches Gefühl ein, welches zuletzt sehr schmerzhaft wird; endlich erfolgt ein beträchtliches Aufschwellen, das sich von den Fingern, die das doppelte Volum bekommen, stufenweise auf die ganze Hand und selbst zum Vorderarm fortpflanzt; gleichzeitig stellen sich fieberhafte Bewegungen ein. Gebraucht man die Vorsicht, die Hände häufig in Kalkwasser zu waschen, so verschwinden diese Symptome rasch (E. Kopp in Dingler's polyt. Journal, B. 141 S. 60). — Arsensäure wird gegenwärtig in grosser Menge in der Türkischrothfärberei als Reservage angewandt.

Deren Verhalten gegen Reagentien.

Die Auflösung der Arsensäure schmeckt und reagirt stark sauer. Gegen Schwefelwasserstoff zeigt sie ein anderes Verhalten, als die arsenige Säure. Wird nämlich etwas von der Lösung mit einem Uebermaasse von gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so bleibt sie klar und farblos, und zwar sowohl vor als auch nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure. Wird aber die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Arsensäurelösung erwärmt und während dem Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen gelassen, so entsteht allmälig zunächst eine weisse, dann eine gelbe Trübung und endlich ein gelber Niederschlag. Es scheint, dass hierbei die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff zunächst unter Abscheidung von Schwefel aus dem Reagens zu arseniger Säure reducirt und diese dann durch den weiter zutretenden Schwefelwasserstoff in arseniges Sulfid übergeführt

Verhalten der Arsensäure gegen Reagentien.

werde. Der Niederschlag verhält sich gegen säurefreie, kohlensaure und geschwefelte Alkalien ganz wie der in einer Auflösung von arseniger Säure erzeugte. Wird die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsenniederschlages mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in hinreichender Menge versetzt und geschüttelt, so fällt Schwefelsilber nieder und die Flüssigkeit enthält Arsensäure, so dass nach dem Abfiltriren, bei vorsichtigem Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure, ein ziegelrother Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd entsteht. Diess ist aber mit dem in einer Auflösung von arseniger Säure erzeugten Niederschlage ebenfalls der Fall, wenn derselbe freien Schwefel eingemengt enthält. Durch schwefelige Säure wird die Arsensäure ebenfalls in arsenige Säure übergeführt, in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen der Mischung.

Fügt man daher zu einer erwärmten salzsäurehaltigen Lösung von Arsensäure aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zu und fährt mit dem Erwärmen fort, so wird die Arsensäure ebenfalls zunächst zu arseniger Säure reducirt, diese dann in Schwefelarsen verwandelt und das Arsen in diesem Verbindungszustande, aber mit Schwefel gemengt, vollständig abgeschieden, ganz so, wie es mit der arsenigen Säure selbst der Fall ist (vergl. S. 632). — Aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der wässerigen Lösung der Arsensäure einen ziegelrothen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd = $3\,AgO, AsO^5$), der in freier Arsensäure wenig, in freier Salpetersäure aber leicht löslich ist. In freiem Ammoniak ist der Niederschlag weit weniger löslich als das arsenigsaure Silberoxyd; von Ammoniaksalzen wird er aber leicht aufgenommen. Hat man daher wenig Silberlösung zu viel Arsensäure zugefügt, so wird bei nachherigem Zusatz von Aetzammoniak durch Vermittelung des entstehenden arsensauren Ammoniaks der Niederschlag leicht gelöst. Hat man aber umgekehrt die Silberlösung zur Auflösung der Arsensäure in Uebermaass zugesetzt, so ist der entstandene Niederschlag sehr schwer und nur unvollkommen in einem grossen Uebermaass von Ammoniak löslich. Fügt man Salpetersäure hinzu, so löst sich die Fällung klar und vollständig in dem gebildeten salpetersauren Ammoniak auf, selbst wenn die Auflösung noch stark ammoniakalisch ist. — Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt in einer Auflösung von Arsensäure nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali einen blassgrünlichblauen Niederschlag (arsensaures Kupferoxyd) hervor, welcher durch Aetzkaliflüssigkeit mit blauer Farbe gelöst, beim Erwärmen aber nicht roth wird. — Mit Salzsäure und Zink in Berührung, wird, wie mit arseniger Säure, arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas erzeugt. — Feuchtes Eisenoxydhydrat verhält sich gegen eine wässerige Lösung von Arsensäure wie gegen arsenige Säure; es wird alle Arsensäure als arsensaures Eisenoxyd niedergeschlagen. — Wird eine wässerige

Lösung von Arsensäure mit Aetzammoniak übersättigt und darauf eine ebenfalls freies Ammoniak enthaltende Lösung irgend eines Magnesiasalzes zugefügt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia, welche in chlorammonium- und ammoniakhaltigem Wasser unlöslich ist (vgl. S. 633), daher man auch gewöhnlich dieses Salz darzustellen sucht, wenn es sich um die quantitative Bestimmung des Arsens handelt (vgl. S. 630).

§ 430. Aus der Vereinigung der Arsensäure mit den oxydirten Basen gehen die Arsensäure-Salze (*Sales arsenici s. Arseniates*) hervor, von denen bei Abwesenheit von überschüssiger Säure nur diejenigen in Wasser löslich sind, welche Kali, Natron und Ammoniumoxyd zur Basis haben, daher die Auflösungen dieser letzteren auch durch alle Salze gefällt werden, welche ein erdig-alkalisches Oxyd, ein erdiges oder ein Schwermetall-Oxyd zur Grundlage haben. Man erkennt die arsensauren Salze, sowohl die in Wasser löslichen, als auch die unlöslichen, auf trockenem und auf nassem Wege ganz in derselben Weise, wie die arsenigsauren. Die Reactionen sind dieselben, nur dass der Schwefelniederschlag nicht sogleich, sondern erst beim Erwärmen und allmälig erscheint; der Silberniederschlag nicht gelb, sondern ziegelroth, der Kupferniederschlag nicht zeisiggrün, sondern blassgrünlichblau gefärbt ist, wie schon oben angegeben. Arsensäure-Salze.

Von arsensauren Salzen werden das arsensaure Ammoniumoxyd und das arsensaure Natron, beide in verdünnter Lösung, und ebenso das arsensaure Eisenoxydoxydul zuweilen als Arzneimittel angewandt.

Die verdünnte Lösung des arsensauren Ammoniumoxyds führt den Namen *Aqua arsenicalis Bietti* und wird gewonnen durch Auflösen von 1 Gr. neutralem krystallisirten arsensauren Ammoniumoxyd in 1 Unze destillirten Wassers. Um das neutrale arsensaure Ammoniumoxyd zu bereiten, setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Arsensäure so lange concentrirten Salmiakgeist zu, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, filtrirt dann und überlässt das Filtrat in einer flachen Porcellanschaale mit Fliesspapier bedeckt an einem lauwarmen Orte der freiwilligen Verdunstung. Nach einigen Tagen ist das Salz in schönen wasserklaren Krystallen, deren Zusammensetzung den Verhältnissen 2 AmO, HO, AsO^5 entspricht, angeschossen. *Aqua arsenicalis Bietti.*

Die verdünnte Lösung des arsensauren Natrons, *Aqua s. Liquor arsenicalis Pearsonii*, ist eine Auflösung von 1 Gr. verwittertem neutralen arsensauren Natron in 1 Unze Wasser. Man gewinnt das neutrale Natronsalz, indem man eine verdünnte wässerige Lösung von Arsensäure mit aufgelöstem kohlensauren Natron in geringem Ueberschuss versetzt und die Lösung hierauf zur Krystallisation verdunstet. Die sich bildenden Krystalle haben eine ähnliche Constitution wie das officinelle phosphorsaure *Aqua arsenicalis Pearsonii.*

Natron, nämlich $2 NaO, HO, AsO^5 24 HO$, und verlieren in warmer Luft 10 Aeq. Wasser.

Ferrum arsenicum. Das arsensaure Eisensalz wird gewonnen, indem man zu einer neutralen Lösung von Eisenchlorür aufgelöstes neutrales arsensaures Natron oder Ammoniumoxyd zufügt, so lange, als dadurch noch eine Trübung verursacht wird. Es entsteht ein weisser Niederschlag, arsensaures Eisenoxydul, welcher an der Luft in Folge von Sauerstoffabsorption allmälig eine schmutzig grüne Farbe annimmt, indem es in ein basisches Oxydoxydulsalz übergeht, dem jene Farbe eigenthümlich ist. Es ist dieselbe Verbindung, welche im Mineralreiche krystallisirt vorkommt und Skorodit genannt wird, wegen des knoblauchartigen Geruches, den dieselbe beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre ausstösst.

2. Arsen und Schwefel.

Arsen-Schwefelverbindungen. § 431. Arsen geht mit Schwefel zahlreichere Verbindungen ein als mit Sauerstoff, von denen besonders das unterarsenige Sulfid, *Sulfidum subarseniosum,* und das arsenige Sulfid, *Sulfidum arseniosum,* natürlich vorkommen und im Handel und in den Officinen gewöhnlich die Namen rother und gelber Arsenik, *Arsenicum rubrum* und *A. flavum,* führen.

Das natürliche rothe Schwefelarsen (Realgar) krystallisirt in gelbrothen, durchscheinenden Krystallen, deren Zusammensetzung den Verhältnissen AsS^2 entspricht. Das künstlich durch Destillation von Arsen- und Schwefelkies dargestellte (Sandarach, Rubinschwefel) bildet eine rubinrothe, durchscheinende, glasige Masse von glänzendem, muscheligem Bruch und enthält nicht selten arsenige Säure eingemengt. Auch ist der Schwefelgehalt nicht immer constant. — Das Pulver ist orangegelb. —

Das natürliche gelbe Schwefelarsen (Rauschgelb, Operment) bildet blätterige, sehr spaltbare, glänzende, durchscheinende Massen von schön goldgelber Farbe, nach der Formel AsS^3 zusammengesetzt ist, in dieser Beziehung daher identisch mit dem gelben Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in sauren Auflösungen von arseniger Säure hervorbringt. Künstlich wird es durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit arseniger Säure erzeugt und enthält dann immer arsenige Säure beigemengt. Zuweilen ist der Gehalt daran sehr beträchtlich, wie man leicht ermitteln kann, wenn man das fragliche feinzerriebene Schwefelarsenik mit einer Auflösung von essigsaurem Natron kocht, dann filtrirt und das Filtrat prüft. Die arsenige Säure wird vom essigsauren Alkali gelöst, das Schwefelarsen aber nicht angegriffen (Fr. Mohr). — Das Pulver ist citronengelb.

Beide Schwefelarsenverbindungen sind beim Erhitzen leicht schmelzbar zu einer rubinrothen Flüssigkeit; verbrennen, an der Luft erhitzt, zu schwefeliger und arseniger Säure. Wasser nimmt nichts davon auf, wenn sie frei von arseniger Säure sind, auch wirken sie in solchem Falle nicht giftig. Salzsäure wirkt ebenfalls nicht darauf ein, concentrirte Salpetersäure dagegen oxydirt sowohl den Schwefel als auch das Arsen; ähnlich, aber noch kräftiger wirkt ein Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser). Alkalische Lösungen lösen das gelbe Schwefelarsen vollständig auf; die Lösung enthält arsenigsaures Alkali und schwefelarsenigsaures Schwefelalkalimetall, nämlich:

Verhalten des Schwefelarsens in der Wärme,

gegen Säuren und Alkalien.

$$2AsS^3 + 4KO + Aq. = KOAsO^3 + 3KS, AsS^3 + Aq.$$

Das rothe Schwefelarsen wird nur unvollständig mit Hinterlassung eines schwärzlichbraunen Rückstandes (As^6S) aufgenommen.

Das feingemahlene gelbe Schwefelarsen wurde ehemals häufig als Malerfarbe benutzt und kommt wohl noch zuweilen zu solchem Zwecke unter dem Namen Königsgelb im Handel vor. Ein Brei aus gelbem Schwefelarsen, gelöschtem Kalk und Wasser, im Wesentlichen aus arsenigsaurem Kalk und schwefelarsenigsaurem Schwefelcalcium bestehend und Rhusma genannt, wird als Enthaarungsmittel benutzt, lässt sich aber nach den Erfahrungen von Böttger durch schwefelwasserstoffsaures Schwefelcalcium (Calciumsulfhydrat) vollständig ersetzen (vgl. S. 481).

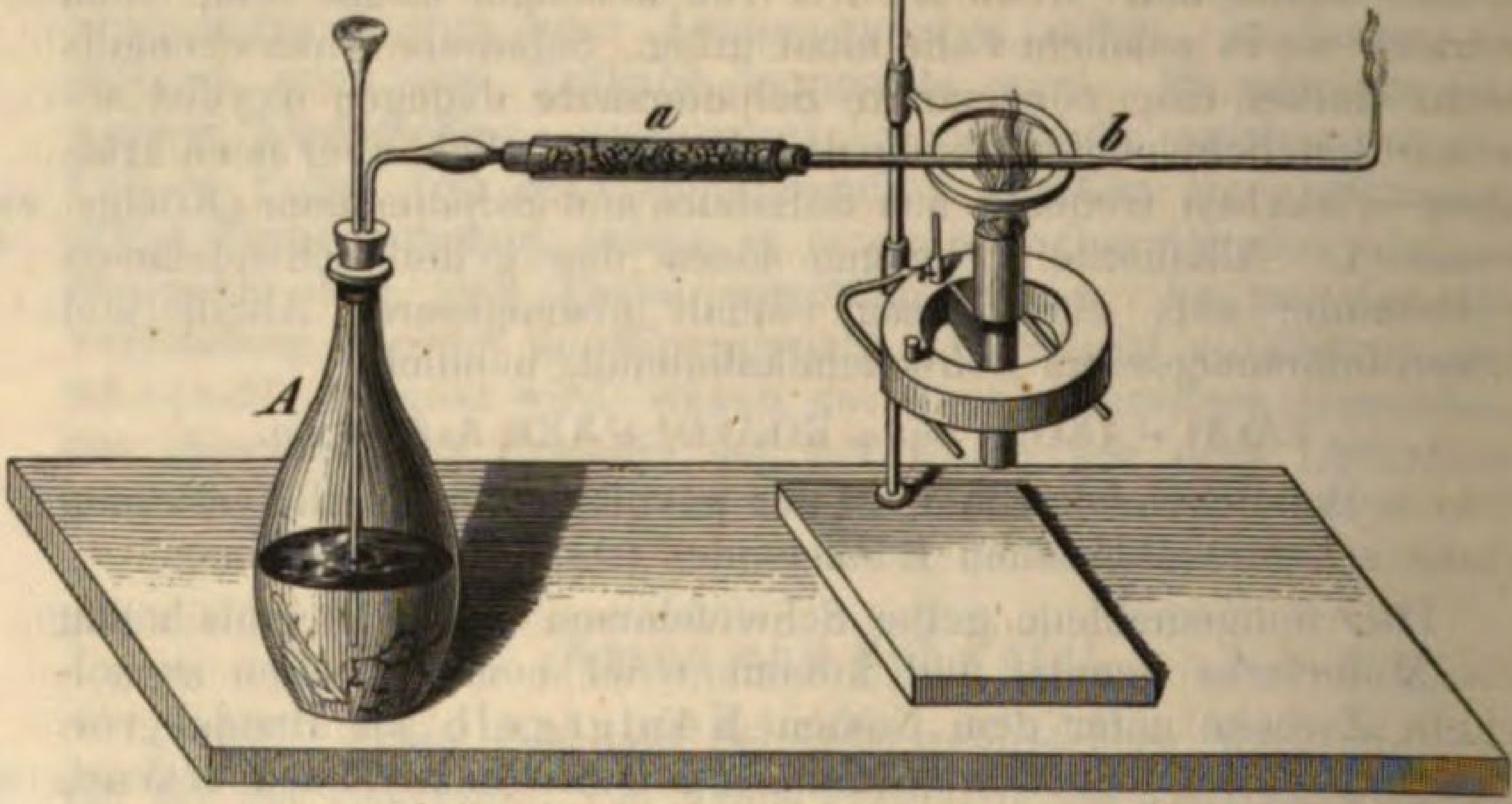
§ 432. Die Ausscheidung von metallischem Arsen aus Schwefelarsen, natürlichem und künstlichem, unterliegt keinen besonderen Schwierigkeiten und kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

Reduction des Schwefelarsens.

a) Man mengt eine kleine Probe davon mit etwa dem fünfzehnfachen Gewichte trockenem kohlensauren Natron, setzt dazu einen oder einige Tropfen Wasser oder noch besser Kieselfeuchtigkeit (aufgelöstes kieselsaures Kali), so dass die Mischung eine dicke Paste bildet, lässt trocken werden, schiebt dann die Masse bis in die Mitte einer etwas weiterhin in einen engeren Theil ausgezogenen, dann nach oben gebogenen, in eine feine offene Spitze endigenden 1—1 ½ Linie weiten Glasröhre (*b*) (Fig. 112) von etwas dickem Glase, setzt diese mit einem Wasserstoffgas liefernden Apparate (*A*) mit dazwischen angebrachtem Chlorcalciumrohre (*a*) in Verbindung und erhitzt nun den Theil der Röhre, wo das Gemenge sich befindet, durch eine untergesetzte Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge Anfangs gelinde, damit durch das darüberströmende trockene Wasserstoffgas zunächst alle Feuchtigkeit daraus ausgetrieben werde, darauf stärker bis zum schwachen Glühen. Unter Bildung von schwefelwasserstoffsaurem Schwefelnatrium (Natriumsulfhydrat) wird das Schwefelarsen reducirt und das Arsen lagert sich oberhalb der erhitzten Stelle ab und kann dann näher geprüft werden. Ein Theil des

Reduction von Schwefelarsen durch Wasserstoffgas,

Fig. 112.



Schwefelarsens entgeht jedoch der Reduction und bleibt als schwefelarsensaures Schwefelnatrium (Natrium-Sulfarseniat) in der Probe zurück.

durch Cyankalium.

b) Man mischt eine kleine Probe mit ungefähr dem fünfzehnfachen Gewicht eines ganz trockenen Gemisches aus gleichen Theilen Cyankalium und Kreide oder noch besser Magnesit (natürliche kohlensaure Magnesia), bringt das Gemenge schnell in eine an einem Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasene kleine Glasröhre (Fig. 113), reinigt mittelst eines zusammengedrehten Papierstreifens die Röhre oberhalb der Kugel vollständig von der etwa daran haften gebliebenen Fällung und erhitzt die Kugel über der Weingeistlampe Anfangs gelinde, um alle Feuchtigkeit auszutreiben, welche man am besten mittelst eines zusammengedrehten Streifens weissen Fliesspapiers entfernt, und endlich allmälig bis zum Glühen. Unter Bildung von Schwefelcyankalium (Rhodankalium) wird das Schwefelarsen zu Metall reducirt, welches in die Röhre aufsublimirt. Die Kreide oder noch besser der Magnesit hindert zunächst das Schmelzen des Gemenges, in Folge dessen es leicht in die Röhre hinaufgetrieben werden könnte, und das sich daraus in der Hitze entwickelnde Kohlensäuregas treibt die sauerstoffhaltige Luft aus, befördert auch die Vergasung des Arsens.

Fig. 113.



c) Man mischt das Schwefelarsen mit etwa dem Zehnfachen eines Gemenges aus gleichen Theilen kohlensauren Natrons und reinen Salpeters und trägt die Mischung in kleinen Portionen in einen über der Weingeistlamde mit doppeltem Luftzuge bis zum

Glühen erhitzten Porcellantiegel ein. Der Glührückstand, welcher schwefelsaure und arsensaure Salze und den Ueberschuss des kohlensauren Alkali's und des Salpeters enthält, wird in Wasser gelöst, die Lösung in einem Porcellanschälchen mit eben soviel reiner conc. Schwefelsäure, als man von dem alkalischen Gemenge verbraucht, versetzt, durch Erhitzen alle Salpetersäure ausgetrieben und der Rückstand endlich in dem Marsh'schen Apparat behandelt. Ausscheidung von metallischem Arsen aus Schwefelarsen.

d) Die Schwefelverbindung wird, wie soeben unter *c* beschrieben, oxydirt, die oxydirte Masse mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, zu dem Filtrate eine viel freies Ammoniak enthaltende Bittersalzlösung zugefügt und das Gemenge stehen gelassen. Alles Arsen fällt als arsensaure Ammoniak-Magnesia nieder, welche in einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst und bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet wird. Das Gewicht des trockenen Niederschlages ist dem Arsengehalt des also behandelten Schwefelniederschlages proportional (vgl. S. 630), und es können mit demselben leicht alle das Arsen charakterisirenden Reactionen vorgenommen werden, nämlich: Dessen Ueberführung in arsensaure Ammoniak-Magnesia.

die Schwefelwasserstoffreaction: Man löst etwas in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt mit Wasser, erwärmt zu 70 bis 80° C. und leitet Schwefelwasserstoffgas ein – die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit weisslich trübe und später entsteht der gelbe Niederschlag; Prüfung dieser letzteren.

die Silberreaction: Man giesst ein wenig destillirtes Wasser in einen Probircylinder, fügt 1 – 2 Tropfen concentrirten Essigs hinzu, erwärmt, trägt dann eine Messerspitze von dem Niederschlage ein, befördert durch Schütteln die Auflösung, lässt dann durch Eintauchen des Cylinders in kaltes Wasser abkühlen und setzt aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd hinzu — es entsteht sogleich der charakteristische rothbraune Niederschlag;

die Reduction: Man mengt etwas von dem scharf getrockneten Niederschlage mit einer Mischung aus Cyankalium und kohlensaurem Kalk oder Magnesit, schüttet das Gemeng in das unten zu einer Kugel ausgeweitete Reductionsrohr und erhitzt die Kugel über der Weingeistlampe zum Glühen — sehr bald wird unter Bildung von cyansaurem Kali metallisches Arsen aufsublimirt;

die Marsh'sche Probe: Man löst etwas von dem Niederschlage in reiner Salz- oder Schwefelsäure und giesst die Lösung in den bereits mit Wasserstoffgas angefüllten Marsh'schen Apparat — das nun ausströmende Wasserstoffgas zeigt sich bei näherer Prüfung als arsenwasserstoffhaltig.

e) Wenn das bei irgend einer Untersuchung erzeugte und auf einem Filter gesammelte Schwefelarsen sehr wenig beträgt und auf gewöhnlichem Wege ohne grossen Verlust nicht wohl vom Filter weggenommen werden kann, so geschieht dies am besten auf die Art, dass man das Filter mit etwas erwärmtem verdünnten Salmiakgeist aussüsst und die durchgeflossene ammoniakalische Flüssigkeit in dem Porcellanschälchen, worin man sie Wie man kleinere Mengen von Schwefelarsen erkennt.

Prüfung des Schwefelarsens. aufgefangen, zur Trockene verdunsten lässt. Mit diesem Rückstande kann nun leicht die eine oder die andere Reaction vorgenommen werden, nämlich:

die Reductionsprobe: Man zerreibt in dem noch warmen Schälchen eine angemessene Menge von der wohlausgetrockneten cyankaliumhaltigen Mischung, schüttet das Gemenge dann in ein Reductionsröhrchen und erhitzt bis zum Glühen;

die Marsh'sche Probe: Man übergiesst den Rückstand im Schälchen mit etwas reiner conc. Salpetersäure und lässt bei einer Temperatur, die zur Austreibung der überschüssigen Salpetersäure ausreicht, eintrocknen, nimmt dann den Rückstand mit reiner Salzsäure auf, giesst diese Lösung in den bereits mit Wasserstoffgas gefüllten Marsh'schen Apparat und prüft nun das ausströmende Gas;

die Silberprobe: Man verfährt wie im Vorhergehenden, nimmt aber den Rückstand nach Austreibung der Salpetersäure mit einigen Tropfen verdünnten Salmiakgeistes auf und fügt dann Silberlösung zu.

3. Arsen und Chlor.

Chlorarsen. § 433. Arsen giebt mit Chlor nur die der arsenigen Säure und dem arsenigen Sulfid entsprechende Verbindung, folglich arseniges Chlorid, *Chloridum arseniosum*, $AsCl^3 = 181,138$, welches auch Arsenikbutter, Arseniköl, *Butyrum s. Oleum Arsenici*, genannt wird. Es wird am zweckmässigsten durch wechselseitige Zersetzung von Quecksilberchlorid und arsenigem Sulfid gewonnen, nämlich:

$$3HgCl + AsS^3 = 3HgS + AsCl^3.$$

Man verfährt dabei folgendermaassen: Ein inniges Gemeng aus $1\frac{1}{2}$ Th. natürlichem gelben Schwefelarsen (Operment) und 5 Th. Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) wird in einer Glasretorte von angemessener Grösse, welche in einer kleinen Sandkapelle ganz mit Sand bedeckt, oder in einem Drahtkorbe über freiem Feuer erhitzt wird, und deren durch Ansatz eines Glasrohres verlängerter Hals bis in die Wölbung einer Vorlage reicht, allmälig bis nahe zum Glühen erhitzt. Das Chlorarsen destillirt über, das Schwefelquecksilber bleibt in der Retorte zurück. Die erkaltete Retorte wird zerschlagen, das Schwefelquecksilber herausgenommen und zu gelegentlicher Reduction durch Glühen mit Eisenfeile oder gebranntem Kalk aufbewahrt. — Arseniges Chlorid wird ebenfalls erzeugt und gewonnen, wenn man in einer tubulirten Retorte mit angepasster tubulirter Vorlage arsenige Säure in erwärmter conc. Salzsäure löst, in die Lösung dann mittelst einer Trichterröhre conc. Schwefelsäure langsam einfliessen lässt und dann destillirt. Das Destillat ist mehrentheils in zwei Schichten gesondert, eine untere schwere, reines arseniges Chlorid, und eine obere leichtere, eine Auflösung von arsenigem Chlorid in salzsäurehaltigem Wasser.

Das arsenige Chlorid ist eine farblose, klare Flüssigkeit, an der Luft rauchend, doppelt so schwer als Wasser, siedet bei + 132° C., zieht an der Luft Feuchtigkeit an, lässt sich mit Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen und wenigem Wasser vermischen. Mit vielem Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt, zerfällt es zum grössten Theil in arsenige Säure, welche als krystallinisches Pulver sich ausscheidet, und in Chlorwasserstoffsäure, welche in das Wasser übergeht und das Unzersetztbleiben eines Theiles des Chlorarsens vermittelt; denn die Flüssigkeit hält mehr Arsen zurück, als ein gleich grosses Volum Wasser davon im Zustande von arseniger Säure aufzulösen vermag. Wird das arsenige Chlorid anstatt mit Wasser mit viel flüssiger Salzsäure verdünnt, so wird es nicht zersetzt, auch liefert die Mischung bei der Destillation ein arsenhaltiges Destillat. Daher auch das Vorkommen von Arsen in Salzsäure, welche mit arsenhaltiger Schwefelsäure bereitet worden, und die Möglichkeit, arsenhaltige Schwefelsäure nach vorgängigem Zusatz von Salzsäure durch Erhitzen in einer gläsernen Retorte vom Arsen zu befreien (S. 103). Auch hat man, wie schon S. 633 erwähnt wurde, auf die Verwandlung der arsenigen Säure in arseniges Chlorid durch Chlorwasserstoffsäure, das Nichtzersetztwerden des letzteren bei vorhandenem grossen Uebermaasse an Chlorwasserstoffsäure und dessen Verflüchtigung beim Erhitzen eines solchen Gemisches ein Verfahren gegründet, bei gerichtlichen Untersuchungen kleine Mengen von arseniger Säure aus gemengten Flüssigkeiten durch Destillation abzuscheiden. Das arsenige Chlorid löst in der Wärme Schwefel und Phosphor in grosser Menge auf, welche beim Erkalten unverändert daraus auskrystallisiren. — Auf alles Lebende wirkt es äusserst ätzend und giftig. Eigenschaften des Chlorarsens.

4. Arsen und Iod.

§ 434. Arsen giebt mit Iod ebenfalls nur eine Verbindung: arseniges Iodid, *Iodidum arseniosum s. Arsenium iodatum* = AsI^3, in 100 Th. 16,4 Arsen und 83,6 Iod enthaltend. Es wird am einfachsten unmittelbar aus den Bestandtheilen bereitet, indem man zu diesem Zwecke 1 Th. metallisches Arsen fein zerreibt, in einem Porcellantiegel mit $5\frac{1}{2}$ Th. Iod mittelst eines Glasstabes mischt, den Tiegel mit einem Deckel bedeckt und über der Weingeistlampe gelinde erwärmt. Das Iod schmilzt und beide Stoffe vereinigen sich unter Wärmeentwickelung, daher man auch nicht zu grosse Mengen (1—1 $\frac{1}{2}$ Unzen) auf einmal in Arbeit nehmen darf. Man lässt erkalten, stösst dann die erstarrte Masse aus dem Tiegel heraus und bewahrt sie in einem Glase mit Glasstöpsel. Iodarsen.

Es bildet eine feste, dunkelpurpurrothe, zuweilen auch braun- oder ziegelrothe Masse von krystallinischem Gefüge, welche von

Wasser unter theilweiser Zersetzung in arsenige Säure und Iodwasserstoff gelöst wird.

53. Osmium.

Os = 99,6.

Osmium. § 435. Das Osmium wurde 1804 von Smithson Tennant (starb 1815 als Professor der Chemie zu Cambridge) gleichzeitig mit dem Iridium in dem Rückstande von der Einwirkung von Königswasser auf rohes Platin entdeckt. Der Name ist vom griechischen Worte ὀσμή abgeleitet, wegen des eigenthümlichen Geruches seines flüchtigen Oxyds. Es ist ein seltenes Metall, welches gewöhnlich nur als poröses schwarzes Pulver gewonnen wird, dessen spec. Gewicht ungefähr = 10 ist, obwohl das spec. Gewicht des natürlich vorkommenden Osmium-Iridiums fast doppelt so gross ist. Es ist unschmelzbar, in dem ebenerwähnten porösen Zustande an der Luft erhitzt, leicht entzündlich und zu Osmiumsäure, OsO^4, verbrennend, welche durch einen höchst stechenden und durchdringenden Geruch charakterisirt ist, was auch zur Benennung des Metalls Veranlassung gegeben hat. Noch ein anderes charakteristisches Kennzeichen des Osmiums ist folgendes: legt man auch nur ein ganz kleines Stück desselben auf ein Platinblech nahe an den Rand und bringt dieses in die Weingeistflamme, so dass das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme um denselben auf einmal stark leuchtend. Die Osmiumsäure ist in Wasser löslich; die Lösung ist farblos, besitzt den Geruch der trockenen Säure, wird durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt; der Niederschlag ist in Schwefelammonium unlöslich. Legt man in die Lösung der Osmiumsäure etwas von einem schwefeligsauren Salze, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblauviolett, und allmälig bildet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Osmium.

54. Ruthenium.

Ru = 52,10.

Ruthenium. § 436. Dieses Metall wurde zuerst 1828 von Osann in Würzburg in dem Rückstande von der Behandlung des russischen (daher der Name) Platinerzes mit Königswasser wahrgenommen, aber erst 1848 von Clauss in Kasan rein dargestellt und rücksichtlich seiner chemischen Verhältnisse näher untersucht. Es ist ein sprödes, grauweisses, kaum schmelzbares Metall, dessen spec. Gewicht in der porösen Form, in welcher es allein dargestellt worden ist, = 8,6 ist; es ist in Säuren, sogar in Königswasser, wenig löslich, verwandelt sich beim Glühen an der Luft in blauschwarzes Oxyd, Ru^2O^3, welches in Säuren unlöslich ist und beim Glühen mit Kalihydrat oder salpetersaurem Kali in Ruthensäure, RuO^3, übergeht; diese ist jedoch für sich allein nicht darstellbar, sondern existirt nur in der Verbindung mit Kali, dessen Lösung prächtig orangegelb ist und durch Salpetersäure schwarz gefällt wird. Dieser Niederschlag, Ruthenoxyd, löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit orangegelber Farbe auf; die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff schwarz; wird sie jetzt filtrirt, so erscheint sie prachtvoll lasurblau.

55. Rhodium.

Rh = 52,20.

Rhodium. § 437. Dieses Metall wurde 1804 von Wollaston (Secretair der Royal Society zu London, gestorben 1829) im amerikanischen Platinerz

entdeckt und wegen der rosenrothen Farbe seines Chlorids mit obigem Namen (nach dem griechischen Worte ῥόδεος, rosig) belegt. Es stellt ein graues Pulver dar, welches auch durch die stärkste Erhitzung nicht zusammengeschmolzen werden kann, hat ein spec. Gewicht = 11, wird durch Glühen an der Luft oxydirt, durch noch stärkeres wird das Oxyd wieder reducirt. Es wird von Säuren, selbst von Königswasser, nicht angegriffen, wohl aber durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali oxydirt und bei nachheriger Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser als schwefelsaures Rhodiumoxyd (Rh^2O^3) aufgelöst (wesentlicher Unterschied von allen übrigen sogenannten Platinmetallen, Palladium ausgenommen). Die Lösung ist gelb, wird aber beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure rosenroth, indem das Oxyd in Chlorid übergeht. Chlorammonium verursacht in letzterer Lösung keinen Niederschlag. Rhodium.

56. Iridium.

Ir = 98,70.

§ 438. Das Iridium wurde gleichzeitig mit dem Osmium von Smithson Tennant in dem vom Königswasser nicht aufgelösten Antheil des Platinerzes entdeckt und wegen der Mannigfaltigkeit der Farben, welche seine Lösungen zeigen, mit obigem Namen bezeichnet. Das Iridium ist höchst strengflüssig und nur durch Hilfe von verdichtetem Knallgas oder einer äusserst kräftigen elektrischen Batterie ist es geschmolzen worden; doch kann das schwammige Iridium in ähnlicher Weise wie das schwammige Platin zusammengeschweisst werden, so dass es sich poliren lässt. Es erscheint nun dem Platin ähnlich, ist aber so spröde, dass es sich zerstossen und pulvern lässt. Das spec. Gewicht ist = 21,83. Im fein zertheilten Zustande an der Luft erhitzt, nimmt es Sauerstoff auf, giebt aber denselben in hoher Temperatur wieder ab; es wird nicht von Säuren angegriffen, selbst nicht von Königswasser, es sei denn auf nassem Wege durch Ameisensäure oder Zink reducirt worden, oder mit einer grossen Menge von Platin verbunden. Das Osmium-Iridium und ebenso das iridiumreiche Iridium-Platin, welche in Form von Körnern dem rohen Platinerze beigemengt oder auch in den Körnern des gediegenen Platins wie eingesprengt sich finden, sind durch Königswasser ganz unangreifbar, und ebenso auch durch schmelzendes zweifach-schwefelsaures Kali. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oder einem Gemenge aus Kalihydrat und chlorsaurem Kali wird es zu Iridiumsäure (IrO^3) oxydirt und dabei, wenn das Iridium rein war, eine schwarz-grüne Masse erhalten, welche sich im Wasser mit tief indigblauer Farbe löst. Mit Chlorkalium innig gemengt und dann in einem Strome von Chlorgas bis zum beginnenden Glühen erhitzt, wird das Iridium in Kalium-Iridiumchlorid verwandelt, welches mit Wasser eine schwarz-braune Auflösung giebt. Wird zu dieser Auflösung Aetzalkaliflüssigkeit im Ueberschuss hinzugefügt, so findet entweder völlige Entfärbung statt, oder die dunkle Farbe geht in eine sehr schwach grünliche über, indem unter Ausscheidung von Chlor, welches die Bildung von Chlorsäure veranlasst, das Iridiumchlorid in Sesquichlorür sich verwandelt, das von der Kalilauge in der Kälte nicht zersetzt wird, wohl aber beim Erwärmen. Es entsteht Iridiumsesquioxydul (Ir^2O^3), welches in dem überschüssigen Kali gelöst bleibt. Die alkalische Flüssigkeit nimmt in Berührung mit der Luft Sauerstoff daraus auf, wird allmälig dunkelblau, und das Sesquioxydul geht in Oxyd (IrO^2) über, welches zwar ebenfalls gelöst bleibt, aber unlöslich wird, wenn man die blaue Flüssigkeit eintrocknen lässt, so das es nun bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser zurückbleibt. Beim Erhitzen wird es schwarz und unlöslich in Säuren. — Man wendet es in der Porcellanmalerei an, um schöne und sehr beständige schwarze Farben hervorzubringen. Iridium.

57. Palladium.

Pd = 53,30.

Vorkommen und Eigenschaften des Palladiums.

§ 439. Das **Palladium** wurde 1803 von **Wollaston** im gediegenen Platin entdeckt und nach dem kurz vorher von **Olbers** aufgefundenen Planeten Pallas benannt. Es findet sich theils mit dem Platin legirt, theils in Form von platten Körnern, dem südamerikanischen Platinerz beigemengt, vor. Später ist es in grösserer Menge als Bestandtheil eines brasilianischen Golderzes, des sogenannten *Ouro poudre*, von dem es 5—10 % ausmacht, aufgefunden worden. Endlich ist es auch bei Tilkerode auf dem Harz in Begleitung von gediegenem Gold und Selenblei entdeckt worden. Im Handel kommt das Palladium in Form von Blech vor; es ist in diesem Zustande dem Platin sehr ähnlich und fast ebenso schwer schmelzbar, besitzt aber ein weit geringeres spec. Gewicht, nämlich = 11,3 bis 11,8. Noch leichter wird es durch sein Verhalten gegen Iodtinctur unterschieden. Bringt man einen Tropfen von dieser letzteren auf Palladiumblech und lässt denselben an der Luft freiwillig verdampfen, so wird das Metall an dieser Stelle schwarz; durchs Glühen verschwindet die schwarze Farbe. Beim Platin verflüchtigt sich die Iodtinctur, ohne einen schwarzen Flecken zu hinterlassen. Beim Erhitzen an der Luft bis zum beginnenden Glühen läuft das Palladium in Folge einer oberflächlichen Oxydation blau an, nimmt aber, wenn es noch stärker erhitzt und dann schnell abgekühlt wird, seinen reinen metallischen Glanz wieder an. Von Salpetersäure wird es in der Wärme, obwohl langsam, oxydirt und zu salpetersaurem Palladiumoxydul gelöst. Durch conc. Schwefelsäure wird es selbst in der Siedehitze nur wenig angeriffen, durch schmelzendes zweifach-schwefelsaures Kali dagegen rasch oxydirt und in schwefelsaures Palladiumoxydul verwandelt. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser, wodurch es in Palladiumchlorür verwandelt wird.

Palladiumchlorür.

Die Auflösung des Palladiumchlorürs (PdCl) ist dunkelbraun und durch folgendes Verhalten charakterisirt: Kohlensäurefreies und kohlensaures Ammoniak im Uebermaass zugesetzt, bewirken anfänglich einen fleischrothen Niederschlag, der sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit löst. — Chlorammonium giebt keinen Niederschlag, aber aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung schiessen bronceähnliche glänzende, olivenfarbene, prismatische Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür (Am Cl, PdCl + HO) an, welche in der Hitze dem Platinsalmiak ähnlich sich verhalten und schwammiges Palladium hinterlassen, welches in derselben Weise wie das schwammige Platin zu compactem Palladium verarbeitet werden kann. — Iodkalium veranlasst die Fällung von Palladiumiodür (PdI + HO) in Gestalt eines flockigen braunen Pulvers, welches fast eben so unlöslich ist, wie Chlorsilber, daher auch die Palladiumsalze ein höchst empfindliches Reagens für Iodmetalle abgeben. Ist die Lösung des Iodmetalles (z. B. Iodkalium) mit mehreren Tausend Theilen Wasser verdünnt, so wird sie durch einen Zusatz von Palladiumchlorür roth oder braunroth, ohne dass sie gefällt wird; aber kocht man sie dann eine Weile, so schlägt sich das Iodür daraus nieder und die Flüssigkeit wird farblos. — Cyanquecksilber bringt in einer Auflösung von Palladiumchlorür oder irgend eines anderen Palladiumsalzes, woraus alle freie Säure durch Verdunsten entfernt worden, einen gelblich-weissen Niederschlag von Palladiumcyanür hervor, welches in freier Säure löslich ist. Hierdurch unterscheidet sich das Palladium von allen andern Metallen, und es gründet sich hierauf die Anwendung des Cyanquecksilbers als eines Mittels, das Palladium von andern Metallen zu scheiden. Nur wenn die Palladiumlösung kupferhaltig ist, ist in dem Niederschlage auch Cyankupfer enthalten, und derselbe erscheint nach dem Trocknen grünlich. Das Palladiumcyanür wird in der Glühhitze zersetzt und hinterlässt

Dessen Verhalten zu Iodmetallen und Cyanquecksilber.

metallisches Palladium. — Schwefelwasserstoff giebt in neutralen und sauren Palladiumlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium, das in Schwefelammonium unlöslich ist.

58. Platin.

$Pt = 98,70.$

§ 440. Das Platin wurde zuerst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas aufgefunden, von dem Engländer Wood nach Europa gebracht, von Richard Watson (1767 Professor der Chemie zu Cambridge, 1782 Bischof zu Landaff in Irland) als ein eigenthümliches Metall erkannt, und von Scheffer, Director der Münze zu Stockholm, zuerst ausführlich untersucht. Der Name ist vom spanischen Worte *Plata*, Silber, abgeleitet, wegen seiner dem Silber ähnlichen Farbe. Es findet sich nur gediegen, und zwar im aufgeschwemmten Lande, in rundlichen, abgeplatteten oder eckigen Körnern von sehr verschiedener Grösse, nämlich von der Grösse eines Nadelkopfes bis zu 10 Pfund schwer. Brasilien, Columbien, Mexiko und in Asien besonders der östliche Abhang des Urals liefern vorzugsweise das Platin; der Ural, wo es zuerst 1822 aufgefunden wurde, liefert jährlich gegen 36 Centner, während in Amerika die Ausbeute nie mehr als 8 Centner betragen haben soll. Dass übrigens das Platin zu den verbreitetsten Metallen gehört, geht daraus hervor, dass, wie zuerst Pettenkofer in München in neuester Zeit nachgewiesen hat, alles im Verkehr befindliche Silber (mit Ausnahme des aus den Goldscheidereien stammenden), und ebenso das Gold, platinhaltig ist. Vorkommen des Platins.

Das rohe Platinerz ist ein Gemenge aus sehr verschiedenen Substanzen, nämlich aus eigentlichem Platinerz oder gediegenem Platin, Iridium-Platin, Iridium-Osmium, gediegenem Gold, Titaneisen, Magneteisen, Chromeisen, Eisen- und Kupferkies, Quarz u. s. w. Das gediegene Platin enthält Platin (74—87 %), Eisen (6—13 %), Iridium, Rhodium, Palladium-Kupfer, zuweilen auch Iridium-Osmium eingewachsen. Die Darstellung reinen compacten Platins daraus ist mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, welche nicht wenig dazu beitragen, die Kostbarkeit der Platingeräthschaften zu erhöhen. Gemengtheile des rohen Platinerzes.

Die Ausbringung des Platins aus dem Platinerz geschieht immer auf nassem Wege. Man erhält es hierbei zunächst in Form eines feinen glanzlosen, grauen Pulvers, welches auch in der stärksten Hitze unserer gewöhnlichen Gebläseöfen unschmelzbar ist, sich aber durch zweckmässiges starkes Pressen zusammenhängend machen und dann nach vorgängigem Erhitzen bis zum Weissglühen durch Hämmern zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt, so dass es nun beliebig ausgehämmert, gewalzt und zu Drath ausgezogen werden kann. In solchem Zustande ist das Platin fast silberweiss, mit einem Stich ins Graue, besitzt ein spec. Gewicht = 21,4 bis 21,7, schmilzt in der Flamme des Knallgasgebläses unter Funkensprühen, erleidet durch Erhitzen an der Luft bei keiner Temperatur irgend eine Oxydation, wird von Säuren, auch den concentrirtesten, nicht angegriffen, eben so auch nicht durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Nur wenn es mit Silber, oder mit Silber und Gold durch Zusammenschmelzen verbunden worden, wird bei nachheriger Behandlung der Legierung mit Salpetersäure gleichzeitig mit dem Silber etwas Platin aufgelöst. Säurefreie und salpetersaure Alkalien dagegen greifen in der Schmelzhitze das Platin an und veranlassen die Bildung von Oxyd, daher man auch solche Substanzen in Platingefässen nicht schmelzen darf. Ueberhaupt erfordern Platingeräthschaften trotz ihrer sonstigen Feuerbeständigkeit bei ihrem Gebrauche zu chemischen Operationen doch gewisse Vorsichtsmaassregeln, um sie vor Beschädigung zu bewahren. So muss Eigenschaften des Platins.

Vorsichtsmaassregel bei der Handhabung von Platingefässen.

man es überhaupt vermeiden, Verbindungen von leicht reducirbaren Metalloxyden mit organischen Säuren in Platingefässen zu glühen, indem bei der Leichtigkeit, mit welcher Platin mit vielen Metallen sich legirt, jene dadurch stark angegriffen, sogar durchlöchert werden. Ebenso werden Platingefässe angegriffen, wenn in ihnen Verbindungen geglüht werden, aus denen sich Phosphor und Arsen reduciren kann; ferner durch Schmelzen von leicht schmelzbaren Schwefelmetallen, namentlich alkalischen, in denselben, und von Metalloxyden, die in der Hitze entweder an und für sich (Silberoxyd), oder bei Gegenwart von Platin zum Theil reducirt werden können (z. B. Bleioxyd).

Platinchlorid.

Das Lösungsmittel des Platins ist Königswasser, doch geht die Lösung weit langsamer vor sich, als die des Goldes, auch ist eine fortdauernde Erwärmung des Gemisches nothwendig. Man verfährt folgendermaassen: Platinabschnitzel werden in einem lang- und enghalsigen Kolben zuerst mit reiner mässig verdünnter Salpetersäure ausgekocht, um etwa beigemengte fremde Metalltheile zu entfernen; die Säure wird dann abgegossen, das rückständige Platin einige Male mit Wasser ausgewaschen und nun eine Mischung aus 2 Th. reiner officineller Salzsäure und 1 Th. reiner Salpetersäure aufgegossen. Das Säuregemisch kann das Sechsfache vom Metall betragen. Die Erhitzung wird allmälig bis zum Kochen gesteigert, und zuweilen mittelst eines kleinen langröhrigen Trichters etwas Chlorwasserstoffsäure nachgegossen, bis diese ungefähr das Vierfache von der angewandten Salpetersäure beträgt. Der Inhalt des Kolbens wird nun fortwährend im Kochen erhalten, bis alles Metall verschwunden ist, worauf man erkalten lässt, die Lösung in eine Porcellanschaale abgiesst und in mässiger Wärme bis zur Trockene verdunstet. Der schwarzbraune Rückstand wird hierauf in so viel Wasser gelöst, dass das Gewicht des Ganzen das Zehnfache vom aufgewandten Metall betrage. Die Lösung, welche Platinchlorid, $PtCl^2$, enthält, hat eine rothgelbe Farbe, bringt in Auflösung von Chlorkalium und Chlorammonium gelbe krystallinische Niederschläge hervor, welche sehr wenig lösliche Verbindungen von Platinchlorid einerseits mit Chlorkalium (Kalium-Platinchlorid, $KClPtCl^2$), andrerseits mit Chlorammonium ($AmClPtCl^2$) sind. Auf die Bildung und die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen gründet sich die Anwendung von Chlorammonium und Chlorkalium, um Platin aufzufinden, und andererseits die Anwendung von Platinchlorid zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Kaliums (vgl. S. 392) und Ammoniums in Verbindungen. Das Natriumplatinchlorid ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Platinsalmiak.

Als Ammonium-Platinchlorid, gewöhnlich auch Platinsalmiak genannt, wird zunächst immer das Platin aus der mittelst Königswassers gewonnenen Auflösung des Platinerzes abgeschieden, um reines Platin zu gewinnen, indem von den übrigen das Platin begleitenden Metallen nur das Iridium eine ebenfalls schwer lösliche ähnliche Verbindung liefert. Durch Erhitzen bei Rothglühhitze wird der Platinsalmiak zersetzt, Chlorammonium, Stickgas und Chlorwasserstoffgas entweichen, und metallisches Platin bleibt in Gestalt einer zusammenhängenden porösen Masse zurück, nämlich: $3(NH^4Cl, PtCl^2) = NH^4Cl + 2N + 8HCl + 3Pt$, welches auf die oben angeführte Weise in compactes Platin umgewandelt werden kann. Dieses poröse Platin führt gewöhnlich den Namen Platinschwamm; es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, mit Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in Berührung, schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung beider zu veranlassen, sich dadurch bis zum Glühen zu erhitzen und hierdurch die Entflammung des Wasserstoffgases zu bewirken. Es beruht hierauf die bekannte Anwendung desselben zu den sogenannten Platinzündmaschinen (vgl. S. 67). Auch feingeschlagenes Platin und feiner Platindraht zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch nicht bei gewöhnlicher, sondern bei einer etwas erhöhten Temperatur. Uebergiesst man Platinsalmiak mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und legt ein

Platinschwamm.

Stück reines Zink hinein, so wird das Platin in Gestalt eines ausserordentlich feinen schwarzen Pulvers abgeschieden, welches man successiv mit Wasser, Salpetersäure und abermals Wasser auswaschen muss, um jede Spur Zinks daraus zu entfernen. Man nennt dieses feinzertheilte schwarze Platin Platinschwarz oder auch Platinmohr. Es besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, Sauerstoff zu verschlucken und in sich zu verdichten, so dass es also stets, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen ist, eine grosse Menge Sauerstoff enthält und hierdurch sehr merkwürdige Oxydationsvorgänge veranlasst. Wird eine Auflösung von Platin in Königswasser verdampft, so bleibt zunächst eine rothe, wasserhaltiges Platinchlorid, zuletzt eine braune Salzmasse, wasserleeres Platinchlorid, zurück, welches beim Erhitzen in einem Bade schmelzenden Zinns unter Verlust der Hälfte des Chlors in Platinchlorür (PtCl) übergeht, das ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches Pulver darstellt, und unter der Einwirkung von Ammoniak die Entstehung einer Gruppe von in der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften höchst merkwürdigen Verbindungen (sogenannte Platinbasen) veranlasst. Bei noch stärkerem Erhitzen wird auch das Chlorür zerlegt, und es bleibt metallisches Platin zurück. Das Platinchlorür kann mittelst säurefreier Alkalien in schwarzes Platinoxydul (PtO), das Platinchlorid mittelbar in Platinoxyd (PtO^2), welches in wasserfreiem Zustande braunschwarz ist, verwandelt werden. Beide werden, wenn sie als Hydrate mit Sauerstoffsäuren zusammengebracht werden, von diesen aufgelöst und bilden mit diesen zwei Reihen von Salzen, Platinoxydul- und Platinoxydsalze. Das Platinoxyd verbindet sich auch mit Basen, es ist daher ein amphoterisches Oxyd. Jn den Auflösungen von Platinchlorür und Platinchlorid veranlasst Schwefelwasserstoff die Entstehung von entsprechenden Schwefelverbindungen; die schwarzen Niederschläge sind in Schwefelammonium mit dunkelbraunrother Farbe löslich.

Platinmohr. Platinchlorür. Platinoxyde.

59. Gold.

Au = 197,3.

§ 441. Das Gold gehört, wie das Eisen, zu den verbreitetsten Metallen, obwohl es nie so massenhaft und fast immer nur gediegen vorkommt. Hierdurch und durch seine auffallende Farbe und leichte Bearbeitbarkeit musste es schon in den frühesten Zeiten die Aufmerksamkeit auf sich ziehen; es wird daher auch in den ältesten Schriften immer nur als etwas längst Bekanntes erwähnt. Im Mineralreiche kommt das Gold entweder rein, und zwar am häufigsten, oder legirt vor, und zwar mit Palladium (*Ouro poudre*), mit Silber (Güldisch-Silber, Elektrum), mit Tellur (Gediegen-Tellur), mit Silber und Tellur (Schrifterz) und mit Blei und Tellur (Blättertellur). In geringer Menge ist es fast immer in den natürlichen Schwefel- und Arsenmetallen, z. B. im Bleiglanz, Eisenkies, Kupferkies, Arsenkies eingesprengt enthalten. Ein grosser Theil des Goldes wird als Waschgold aus den Goldsandlagern in Gestalt kleiner Körner oder, obwohl seltener, grösserer Klumpen mechanisch geschieden. Aus weniger reichen goldführenden Erzen, in denen es zerstreut oder unsichtbar eingesprengt vorkommt, wird es durch ähnliche Processe, wie das Silber (Bleiarbeit, Roharbeit, Amalgamation), dargestellt. Ist das gewonnene Gold silberhaltig (mindestens 30 %), oder hat man goldhaltiges

Vorkommen und Gewinnung des Goldes.

Scheidung durch Schwefelsäure.

Silber (bis auf $^1/_{20}$ % herab), so geschieht die Scheidung am besten durch Behandlung des granulirten Metalls mit heisser Schwefelsäure in Kesseln aus Platin oder Gusseisen, wobei das Silber in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt wird und das Gold beim Auflösen des letzteren in heissem Wasser als braunes Pulver zurückbleibt. Nach vollständigem Aussüssen und Trocknen kann es mit Borax und etwas Salpeter zu einem Korn zusammengeschmolzen werden. Aus der schwefelsauren Lösung wird das Silber durch Kupferbleche niedergeschlagen und Kupfervitriol als Nebenproduct gewonnen.

Scheidung durch Salpetersäure.

In früherer Zeit geschah mit einem grösseren Aufwand von Kosten die Scheidung des Goldes vom Silber mittelst Salpetersäure, daher der Name Scheidewasser, welcher für letztere jetzt noch üblich ist. Die Salpetersäure löst nämlich das Silber auf und lässt das Gold zurück, doch muss das erstere Metall mindestens das Doppelte vom letzteren betragen, wenn das zurückbleibende Gold silberfrei sein soll. Früher glaubte man, der Silbergehalt müsse bei dieser Scheidung das Vierfache vom Golde betragen, und nannte deshalb die Operation die Quartation, Quartirung oder die Scheidung durch die Quart. Pettenkofer in München hat erst in neuerer Zeit die richtigen Verhältnisse, welche bei dieser Art der Scheidung zwischen Gold und Silber obwalten müssen, kennen gelehrt und auch gezeigt, dass die letzten Silberantheile nur durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali entfernt werden können. — Das gemünzte Gold ist entweder silberhaltig (holländische Dukaten), oder silber- und kupferhaltig (Louisd'or, Friedrichsd'or u. s. w.). Diese Zusätze haben zum Zwecke, das Gold härter zu machen und demselben dadurch eine grössere Widerstandskraft gegen mechanische Abnutzung zu verleihen. Den Goldgehalt solcher Legirungen giebt man nach Karat und Grän an; 1 Mark = 16 Loth enthält 24 Karat und jedes Karat 12 Grän. Die preussischen Friedrichsd'or haben einen Gehalt von 21 Karat 8 Grän, d. h. in 288 Grän sind 260 Grän Gold und 28 Grän Kupfer enthalten. In den holländischen Dukaten beträgt der Goldgehalt 23 Karat 6 Grän.

Goldgehalt des gemünzten Goldes.

Darstellung von reinem Gold.

Um aus solchen sehr goldreichen Legirungen chemisch reines Gold zu erhalten, werden dieselben in Königswasser, einem Gemisch aus 1 Th. Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. und $2^1/_2$—3 Th. Salzsäure von 1,12, gelöst, wobei das Silber, wenn es vorhanden, als Chlorsilber zurückbleibt, die Lösung, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen, abgedampft, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und darauf mit einer, freie Salzsäure enthaltenden Lösung von Eisenchlorür, an dessen Stelle man auch schwefelsaures Eisenoxydul anwenden kann, versetzt. Das Eisenchlorür wird zu Eisenchlorid, welches nebst dem Kupfer in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das Gold scheidet sich metallisch als braunes Pulver ab. Nach dem Auswaschen mit Chlorwasserstoff-

säure und Wasser kann es erforderlichen Falls mit Borax und Salpeter zusammengeschmolzen werden.

Das compacte Gold hat eine eigenthümliche gelbe Farbe, sehr dünne Blättchen erscheinen im durchscheinenden Lichte grün; es ist weicher als Silber und das geschmeidigste Metall; es lässt sich zu Blättchen von $^1/_{20000}$ Linie ausschlagen (Blattgold) und kann zu so dünnen Draht gezogen werden, dass 500 Fuss davon nur 1 Gran, $^1/_{240}$ Loth, wiegen; sehr geringe Beimengungen von Blei, Wismuth, Antimon und Arsen vermindern diese Geschmeidigkeit sehr. Das spec. Gew. beträgt 19,2 bis 19,5; es schmilzt etwas leichter als Kupfer, also bei ungefähr 1000°, zeigt dabei eine bläulichgrüne Farbe und krystallisirt beim Erkalten in Würfeln, wobei es sich bedeutend zusammenzieht. In sehr hohen Hitzegraden, wie z. B. im Focus eines Brennspiegels, in der Flamme des Knallgases, ist es flüchtig. Es absorbirt bei keiner Temperatur Sauerstoff, weder für sich allein, noch bei Gegenwart von Säuren, wird auch durch Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen, ebenso auch nicht, wenn es mit Salpeter oder mit zweifach-schwefelsaurem Kali, wohl aber, wenn es gleichzeitig mit Salpeter und Kalihydrat zusammengeschmolzen wird. Auch Salzsäure für sich allein greift das Gold nicht an. Von einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure (3 Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 1 Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.) wird es dagegen leicht aufgelöst. Man nennt daher auch eine solche Mischung Königswasser (*Aqua Regis s. regia*), das Gold gleichsam als den König der Metalle bezeichnend. Das Goldauflösende in solcher Mischung ist das Chlor, welches durch Wechselwirkung zwischen beiden Säuren frei wird, und die Auflösung enthält demnach Goldchlorid ($AuCl^3$). Sie ist goldgelb, mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar und giebt, mit Aether versetzt und geschüttelt, an letzteren Goldchlorid ab. Aufgelöstes Eisenchlorür bewirkt, wenn die Goldchloridlösung sehr verdünnt ist, darin zunächst eine blaue Färbung und bald darauf Fällung von metallischem Gold in Gestalt eines braunen Pulvers ($AuCl^3 + 6FeCl = 3Fe^2Cl^3 + Au$); ähnlich wirkt eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ($AuCl^3 + 6FeO\,SO^3 = Fe^2Cl^3 + 2(Fe^2O^3\,3SO^3) + Au$). Das gefällte Gold wird Anfangs mit etwas salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und endlich getrocknet. Es wird zuweilen unter dem Namen *Aurum praecipitatum s. divisum* als Arzneimittel angewandt, dient auch in der Technik zum Vergolden von Porcellan und Glas. Aehnliche Fällungen von metallischem Golde finden auch durch antimoniges Chlorid, arsenige Säure, schwefelige Säure, Oxalsäure, salpetersaures Quecksilberoxydul (hier ist Quecksilberchlorür dem Golde beigemengt) statt. Verdünnte Auflösungen von Zinnchlorür, noch besser von Zinnchlorür-chlorid (Zinnsesquichlorür), bringen auch in der verdünntesten Goldchloridlösung

Eigenschaften des Goldes.

Goldchlorid.

(1 : 100,000 und noch darüber) eine braune, braunrothe oder purpurne Färbung hervor, daher deren Anwendung als Reagens auf Gold und umgekehrt der Goldlösung auf Zinnchlorür; und allmälig, zuweilen erst nach vielen Tagen (einige Tropfen Schwefelsäure beschleunigen in solchem Falle die Absonderung), setzt sich ein ähnlicher Niederschlag ab, welcher gewöhnlich Mineral-

Goldpurpur. purpur, Goldpurpur oder auch nach dem Entdecker Cassius-scher Purpur genannt und zu den violetten, carminrothen und rosenrothen Farben in der Porcellanmalerei angewandt wird. Die Zusammensetzung des Goldpurpurs ist noch mit Sicherheit nicht festgestellt, dürfte auch je nach der Gewinnungsweise, denn die Vorschriften sind sehr mannigfaltig, nicht immer eine und dieselbe sein. Gewöhnlich wird er als eine Verbindung oder ein Gemisch aus zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul betrachtet. Der noch feuchte Niederschlag wird durch Aetzammoniakflüssigkeit mit prachtvoll rother Farbe gelöst. Eine ähnliche purpurne Färbung ertheilt die Goldchloridlösung, besonders unter Mitwirkung des Lichts, auch vielen organischen Substanzen und dem Wasser, welches dergleichen aufgelöst enthält, daher auch dessen Anwendung als Prüfungsmittel des Wassers auf letztere. — Schwefelwasserstoff bewirkt in Goldchloridlösung einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelgold, welches in Auflösungen von Schwefelalkalimetallen löslich ist. — Endlich fällen auch alle Metalle aus der Goldchloridlösung und anderen goldhaltigen Flüssigkeiten das Gold metallisch nieder, theils als braunes Pulver, theils als vergoldenden Ueberzug. Auf der richtigen und zweckmässigen Ausführung dieser Fällungen beruht die

Nasse Vergoldung. in neuerer Zeit allgemein üblich gewordene sogenannte nasse Vergoldung, welche an die Stelle der früheren fast allein angewandten kostspieligen und für den Arbeiter nachtheiligen Feuervergoldung durch Amalgamation getreten ist, und entweder durch Eintauchen allein oder mit Hilfe des hydro-elektrischen Stromes (sogenannte galvanische Vergoldung) ausgeführt wird. Das zu reducirende Gold gebraucht man gewöhnlich im Zustande von Chlorgoldnatrium oder von Cyangoldkalium.

Gold-Sauerstoffverbindungen.

§ 442. Von allen Metallen besitzt das Gold die schwächste Anziehung zum Sauerstoff, doch lassen sich auf mittelbarem Wege zwei Sauerstoffverbindungen desselben herstellen, nämlich Goldoxydul, AuO, und Goldoxyd oder richtiger Goldsäure, AuO^3, da es durchaus keine basischen, vielmehr saure Eigenschaften besitzt. Es verbindet sich mit den Alkalien zu Goldsäuresalzen. Das sogenannte Knallgold, *Aurum fulminans*, ist basisches goldsaures Ammoniumoxyd, welches durch Digestion von frisch bereitetem Goldoxyd mit Ammoniakflüssigkeit gewonnen wird; es zerfällt bei der geringsten Veranlassung, durch Reiben, Stoss, Erwärmen, plötzlich in Gold, Wasserdampf, gasförmigen Stickstoff und Ammoniak. Beide Sauerstoff-Goldverbindungen

sind sehr leicht reducirbar, sogar schon durch blosse Einwirkung des Lichtes.

§ 443. Den beiden Goldoxyden entsprechen zwei Schwefel-, Iod-, Brom-, Chlor- und Cyanverbindungen, welche mit gleichnamigen Alkalimetallverbindungen weitere Verbindungen eingehen. — Als Arzneimittel wird fast ausschliesslich das Goldchlorid benutzt, theils rein, theils in Verbindung mit Chlornatrium als chlorgoldsaures Chlornatrium, theils als letzteres mit einem Ueberschuss von Kochsalz gemengt.

Goldchlorid.

Reines Goldchlorid, *Chloridum auricum,* ehemals *Aurum muriaticum*. Man übergiesst in einem Digerirkölbchen 1 Th. reines (wie man es durch Fällung einer kupferhaltigen Goldlösung mittelst Eisenchlorürs, S. 652, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhält) oder kupferfreies silberhaltiges Gold (wie es in den holländischen Dukaten enthalten ist) mit dem Vierfachen eines Gemisches aus 3 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 und 1 Th. Salpetersäure von 1,2, erwärmt gelinde, bis alles Gold gelöst ist, verdünnt dann in demselben Kölbchen mit der doppelten Menge Wasser, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Chlorsilber ab, bringt letzteres auf ein Filter und süsst wohl aus. Die gesammte Flüssigkeit wird hierauf in einem Porcellanschälchen im Sandbade verdunsten gelassen, wobei in dem Maasse, als die Concentration fortschreitet, die Farbe immer dunkler wird. Wird das Verdunsten nur soweit geführt, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe, auf kaltes Porcellan gebracht, zu einer gelben, aus feinen Krystallnadeln bestehenden Masse erstarrt, so ist das Product eine Verbindung aus Goldchlorid und Chlorwasserstoff oder salzsaures Goldchlorid (*Aurum chloratum acidum s. Chlorhydras auricus*). Bei weiter fortgeführter Verdunstung entweicht Chlorwasserstoffsäure, die Farbe der Flüssigkeit wird immer dunkler, und wenn endlich ein herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan augenblicklich zu einer dunkelrothbraunen Masse erstarrt, ist das saure Chlorgold zum grössten Theil in neutrales Goldchlorid umgewandelt. Will man die Salzsäure vollständig entfernen, so muss die Erhitzung soweit fortgesetzt und erhöht werden, bis in Folge der beginnenden Reduction des Chlorids zu Chlorür Chlor zu entweichen beginnt. Man lässt dann erkalten, nimmt die erstarrte Masse mit Wasser auf, lässt absetzen, giesst von dem abgelagerten Goldchlorür ab und verdunstet von Neuem bis zum Erstarrungspunkte. Wird die Erhitzung des Goldchlorids allmälig bis zu 150° und etwas darüber gesteigert, so entweicht fortdauernd Chlor, es verwandelt sich endlich in eine gelblichweisse Masse, welche Goldchlorür, AuCl, ist und woraus kaltes Wasser nur das noch unzersetzte Chlorid auszieht. Durch siedendes Wasser wird es in Chlorid und Metall zerlegt. Bei weiterer Erhitzung entweicht endlich alles Chlor, und reines Gold bleibt zurück. —

Saures Goldchlorid.

Goldchlorür.

Erkennung und Prüfung des Chlorgoldes.

Das saure und das neutrale Goldchlorid sind in Wasser, Weingeist und Aether sehr löslich und zerfliessen, in nicht dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, leicht. Beide sind an den die Goldchloridlösung charakterisirenden Reactionen leicht erkenntlich. Die Abwesenheit fremder Substanzen ergiebt sich bald, wenn man eine kleine Menge in einem kleinen Porcellantiegel allmälig bis zum Glühen erhitzt und den Rückstand successiv mit reinem Wasser und Salzsäure behandelt. Durch keins der beiden Lösungsmittel darf etwas aufgenommen werden.

Reines Chlorgold-Natrium.

Chlorgoldsaures Chlornatrium, *Chlorauras natricus, Aurum chloratum s. muriaticum natronatum crystallisabile, Aurum natronato-chloratum Ph. Austr., Sal Auri Figuieri.* Wird zu einer Goldchloridlösung soviel reines Chlornatrium zugefügt, dass davon 3 Th. auf 10 Th. metallischen Goldes kommen, und das Ganze verdunstet, so schiesst ein goldgelbes Salz in langen prismatischen Krystallen an, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $NaCl, AuCl^3 + 4HO$ entspricht und welche somit 54,7 % Gold enthalten. Diese Verbindung ist luftbeständig, durch Wärme viel schwieriger zersetzbar als das einfache Chlorid, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Kochsalzhaltiges Chlor-Gold-Natrium.

Chlorgoldsaures Chlornatrium mit überschüssigem Chlornatrium, *Auro-Natrium chloratum Ph. Bor., Aurum muriaticum natronatum inspissatum, Sal Auri de Gozzi.* Um das Mittel zu verdünnen und in Folge dessen die Abwägung kleiner Dosen zu erleichtern, lassen mehrere Pharmakopöen der Goldchloridlösung eine grössere Menge Kochsalz zufügen, als zur Bildung von reinem chlorgoldsauren Chlornatrium erforderlich; so schreibt die preussische Pharmakopöe und ebenso die hamburger, sächsische, hannöversche und schleswigsche auf 6 Th. aufgelösten reinen Goldes 10 Th. Kochsalz vor; die hessische schreibt auf 10 Th. Gold 9 Th. Kochsalz vor. Am zweckmässigsten stellt man dieses Präparat dar, indem man zunächst die Goldchloridlösung soweit verdunstet, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan sogleich erstarrt, und nun das bereits abgewogene feinzerriebene sehr trockene Chlornatrium hinzufügt und mischt. Die noch vorhandene Chlorwasserstoffsäure wird ausgetrieben, und man erhält eine homogene Mischung, welche, noch eine kurze Zeit unter Umrühren erwärmt, vollständig trocken wird. Es ist viel besser, auf diese Weise zu verfahren, als das Kochsalz in der Goldchloridlösung aufzulösen und die Mischung dann einzutrocknen, indem in solchem Falle das Kochsalz während des Verdunstens in grösseren Krystallen sich ausscheidet, so dass, um ein homogenes Gemeng zu erhalten, zuletzt ein länger anhaltendes sehr lästiges Rühren nothwendig ist.

Iodgold.

§ 444. Gold und Iod. Eine dem Goldchlorid entsprechende Iodverbindung, Goldiodid, existirt in isolirter Form nicht, sondern

nur in Verbindung mit Iodalkalimetallen. Wird zu einer Auflösung von Goldchlorid Iodkalium behutsam zugefügt, so fällt Goldiodür, *Iodetum aurosum*, AuI, nieder, und gleichzeitig wird auch freies Iod ausgeschieden, nämlich Goldiodür.

$$AuCl^3 + 3KI = 3KCl + AuI + 2I.$$

Beide werden durch Aussüssen mit Weingeist von einander getrennt, wobei jedoch das Goldiodür schon mehr oder weniger eine Zersetzung erleidet; auch muss jeder Ueberschuss an Iodkalium auf das Sorgfältigste vermieden werden, weil dadurch das entstandene Goldiodür sehr leicht in Goldiodid verwandelt und als solches mit Iodkalium verbunden (KI, AuI^3) gelöst wird. Diese Uebelstände werden vermieden, wenn gleichzeitig schwefeligsaures Natron, welches die Ausscheidung von freiem Iod hindert, angewendet wird, nämlich:

$$AuCl^3 + 2NaOSO^2 + KI = 2NaCl + KCl + 2SO^3 + AuI.$$

Man löst 17 Th. reines Iodkalium und 26 Th. krystallisirtes schwefeligsaures Natron in der 100fachen Menge destillirten Wassers und giesst diese Lösung unter stetem Umrühren in eine verdünnte Lösung von 32 Th. Goldchlorid (durch Auflösen von 20 Th. reinem Gold in Königswasser, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser bereitet). Man lässt den entstandenen gelben Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und wiederholt dieses noch einige Male. Man sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter, breitet dieses nach Abfluss aller Flüssigkeit über vielfaches Fliesspapier aus und lässt bei Ausschluss des Lichtes bei sehr gelinder Wärme trocken werden. Das Goldiodür, in 100 Th. 61 Gold und 39 Iod enthaltend, ist ein gelbes Pulver, mit der Zeit etwas grünlich werdend, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Weingeist, durch Aether leicht zersetzbar. Alkalien nehmen das Iod auf und scheiden reines Gold aus. Iodkaliumlösung verwandelt es in iodgoldsaures Iodkalium, welches in die Lösung übergeht, und in metallisches Gold. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entweichen violette Ioddämpfe und Gold bleibt zurück.

Dessen zweckmässigste Bereitung.

§ 445. Gold und Cyan. Das als Heilmittel angewandte Cyangold ist Goldcyanür, *Cyanetum aurosum*, AuCy (*Aurum cyanatum praecipitatum*). Man stellt es am zweckmässigsten dar, indem man 21 Th. Goldchlorid in 135 Th. wässeriger Blausäure von 2 % Gehalt auflöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und wässerige schwefelige Säure bis zum Vorwalten des Geruches zufügt. Das Goldcyanür fällt in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, nämlich: Goldcyanür.

$$AuCl^3 + HCy + 2SO^2 + 2HO + Aq = AuCy + 3HCl + 2SO^3 + Aq.$$

Man verdünnt mit Wasser, erhitzt in einer Porcellanschaale bis zum Kochen, giesst dann in ein erwärmtes Becherglas über, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, übergiesst denselben mit heissem Wasser, lässt abermals absetzen und endlich nach dem Abgiessen des Wassers in dem Becherglase selbst trocken werden. Es ist ein grünlichgelbes Pulver, in Wasser, Weingeist und Aether, ebenso auch in Säuren unlöslich. Von Cyankalium wird es als Kalium-Goldcyanür = KCy, AuCy zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, welches aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen Krystallen anschiesst. Kalium-Goldcyanür macht den wesentlichen Bestandtheil der zur galvanischen Vergoldung dienenden Vergoldungsflüssigkeit aus.

Cyan-Gold-Kalium.

60. Silber.

Ag = 108.

(*Argentum, Luna.*)

Vorkommen und Gewinnung des Silbers.

§ 446. Wie das Gold, gehört auch das Silber zu den am längsten bekannten Metallen, was durch seine grosse Verbreitung und die Leichtigkeit seiner Gewinnung aus seinen Erzen leicht erklärlich ist. Es kommt vor gediegen, häufiger noch durch Schwefel vererzt, theils rein im Silberglanz und Glaserz, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden, so mit Schwefelarsen im lichten Rothgültigerz, mit Schwefelantimon im dunkeln Rothgültigerz und Sprödglaserz, mit Schwefelkupfer im Silberkupferglanz, mit Eisen-, Zink-, Arsen-, Antimon- und Kupfersulfuret in den Fahlerzen, endlich sind auch die meisten Bleiglanze und Kupferkiese schwefelsilberhaltig. Ueberhaupt stammt das meiste in Europa ausgebrachte Silber weniger aus eigentlichen Silbererzen als aus silberhaltigen Blei- und Kupfererzen. Als Seltenheit findet es sich auch durch Selen, Iod, Brom, Chlor (Silberhornerz) vererzt vor. Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers ist nach der Beschaffenheit der Erze sehr verschieden. Gediegenes Silber wird aus silberreichen Erzen mechanisch ausgeschieden. Gewöhnlich ist man aber, wie schon erwähnt, genöthigt, das in armen Erzen zerstreute Silber in Blei anzusammeln: *a*) indem man die Erze mit gerösteten Bleierzen zusammenschmilzt (Bleiarbeit); *b*) indem man sehr arme Silbererze mit Schwefelkies schmilzt und das dadurch entstandene silberhaltige Schwefeleisen (Rohstein) nach dem Rösten mit Bleierzen zusammenschmilzt (Roharbeit); *c*) indem man das aus silberhaltigen Kupfererzen erhaltene Schwarzkupfer mit Blei zusammenschmilzt und aus dem erstarrten Gemische nachher durch vorsichtig geleitetes Erhitzen silberhaltiges Blei ausschmilzt (Saigerung). — Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene silberhaltige Werkblei wird auf dem Treibheerde, der Flamme eines angebauten Windofens

Gewinnung des Silbers.

ausgesetzt, abgetrieben, wobei das Blei nebst anderen Metallen sich oxydirt und als Glätte abfliesst, theils in den Herd dringt, und das sich nicht oxydirende Silber in einer kesselförmigen Vertiefung des Herdes sich ansammelt und zurückbleibt. Das so erhaltene Silber (Blicksilber) wird noch einer letzten Reinigung (das Feinbrennen) unterworfen, welche darin besteht, dass man es auf dem sogenannten Testheerde von Neuem mit Blei versetzt und einem Oxydationsfeuer aussetzt, damit das noch rückständige Kupfer sich zugleich mit dem Blei oxydire und in die Masse des Heerdes eindringe. Das so gereinigte Silber heisst nun Brandsilber; es enthält in der Mark etwa noch gegen 3 Grän fremde Substanzen, meistens Schwefelsilber und Spuren von Gold und Platina.

Amalgamationsprocess.

Aus blei- und kupferarmen Erzen wird an einigen Orten das Silber durch Quecksilber ausgezogen (Amalgamationsprocess) und dieses nachher davon abdestillirt. Die schwefelsilberhaltigen Erze werden zu diesem Zwecke mit Kochsalz gemengt und geröstet, wodurch schliesslich Chlorsilber entsteht, und darauf die Masse mit Wasser, Eisen und Quecksilber bewegt, wobei das Chlorsilber reducirt und das Metall vom Quecksilber aus der Masse ausgezogen wird. Das vom überschüssigen Quecksilber durch Auspressen befreite Amalgam wird destillirt und das zurückbleibende Rohsilber dann gereinigt. In neuerer Zeit hat man auch versucht, das Quecksilber zu umgehen und heisse Kochsalzlösung (Augustin'scher Extractionsprocess) oder auch unterschwefeligsaures Natron zum Ausziehen des Chlorsilbers anzuwenden. Aus der chlorsilberhaltigen Flüssigkeit wird dann das Silber mittelst metallischen Kupfers abgeschieden.

Zusammensetzung des gemünzten und des Bijouteriesilbers.

Das gemünzte, sowie das zu Bijouterie- und anderen Gegenständen verarbeitete Silber ist kein reines, sondern mit Kupfer legirtes Silber, wodurch letzteres eine grössere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung erlangt. Den Gehalt solchen Silbers giebt man nach Loth und Grän oder nach Grän allein an, und zwar wieviel davon in einer Mark enthalten sind. Eine Mark enthält 16 Loth und 1 Loth 18 Grän, die Mark folglich 288 Grän. Die preuss. Thaler z. B. sind 12löthig, d. h. sie enthalten auf 12 Loth Silber 4 Loth fremde Bestandtheile, Kupfer. Ein Thaler, welcher 1,5238 Loth oder $365\,^3/_4$ Grane wiegt, enthält hiernach $1\,^1/_7$ Loth Feinsilber; die kleineren Münzen haben einen geringeren Gehalt, so sind in 6 Sechstelthalern, welche neu 2,195 Loth oder $526\,^3/_4$ Grane wiegen, ebenfalls $1\,^1/_7$ Loth, in 30 Silbergroschen dagegen nur 1 Loth Silber enthalten. In diesen letzteren ist daher die Mark zu 16 Thalern ausgebracht. In den Vereinszweithalerstücken ist auf $^9/_{10}$ Feinsilber $^1/_{10}$ Kupfer enthalten, in der rauhen Mark folglich 14 Loth 7,2 Grän. Dasselbe Verhältniss waltet bei dem französischen Silbergeld. 1 Frankstück wiegt 5 Grmm., 100 daher 500 Grmm.

Feingehalt des verarbeiteten Silbers.

oder $^1/_2$ Kilogrmm. Zu Silbergeschirren wird an verschiedenen Orten Silber von verschiedener Löthigkeit verarbeitet, in Berlin 12löthiges, in Augsburg, Nürnberg, Wien 13löthiges; in Schweden verarbeitet man das Silber in der Regel zu 13 Loth 4$^1/_2$ Gr., in Paris zu 14 Loth 10$^4/_5$ Grän. Zwölf- und dreizehnlöthiges Silber giebt, mit Luft und sauren Speisen längere Zeit in Berührung, Kupfer an diese ab, daher Löffel, aus solchem Silber verfertigt, in dieser Beziehung keinen Vorzug vor neusilbernen haben und beim Gebrauch eben dieselbe Vorsicht erfordern. Es beruht auch auf dieser Abgabe von Kupfer das sogenannte Weisssieden der Silbermünzen und Silbergeräthe mit einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz. — Den Feingehalt des legirten Silbers ermittelt man entweder auf trockenem Wege durch das Abtreiben einer gewogenen Menge ($^1/_4$ Loth = 1 Probircentner) mit silberfreiem Blei, auf einer kleinen Cupelle aus Knochenasche, in der Muffel, oder auf nassem Wege dadurch, dass man aus der Auflösung einer bestimmten Menge des Silbers mittelst einer Auflösung von Chlornatrium das Silber als Chlorsilber ausfällt, sammelt, aussüsst, trocknet, schmilzt und wägt. Das Chlorsilber, AgCl = 143,5, enthält in 143,5 Gewichtsth. 108 Silber, folglich $\frac{143,5}{108} = 1,328$ als Divisor jedweder Menge gewonnenen Chlorsilbers, um die entsprechende Silbermenge zu ermitteln. Man bedient sich wohl auch zur Ausfällung des Silbers einer Auflösung von Chlornatrium von bestimmtem Gehalt und berechnet aus der verbrauchten Menge die vorhanden gewesene Menge reinen Silbers. 1 Aeq. Chlornatrium = 58,7 entspricht genau 1 Aeq. Silber = 108. Von einer Kochsalzlösung, worin auf 1000 Gewichtsth. genau 5,435 Gewichtsth. oder auf 1000 Cub.-Centim. (= 1 Litre) 5,435 Grmm. Kochsalz enthalten sind, entsprechen somit 100 Gewichtsth. 1 Gewichtsth. und in letzterem Falle 100 C.-C. einem Gramme Silber.

Quantitative Bestimmung des Silbers.

Chemisch-reines Silber wird durch Reduction von Chlorsilber, welches sich so leicht vollkommen rein darstellen lässt (§ 449), gewonnen. Solche Reduction kann aber sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege ausgeführt werden.

Chemisch-reines Silber aus Chlorsilber.

Auf trockenem Wege: *a*) bei kleineren Mengen: man vermischt das trockene Chlorsilber mit reichlich $^1/_3$ seines Gewichts verwitterten oxalsauren Ammoniumoxyds und trägt das Gemenge portionenweis in einen bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel ein. Kohlensäure und Chlorammonium entweichen und reines Silber bleibt zurück, nämlich:

$$AgCl + NH^4OC^2O^3 = 2CO^2 + NH^4Cl + Ag.$$

b) bei grösseren Mengen: man erhitzt einen hessischen Schmelztiegel von passender Grösse bis zum Glühen und trägt mittelst eines eisernen Löffels portionenweise eine Mischung aus 5 Th.

Chlorsilber, eben soviel reinem Salpeter und 1 Th. Kohlenpulver ein, wobei man nach jedesmaligem Eintragen den Tiegel bedeckt und die Verpuffung abwartet, bevor man die nächste Portion folgen lässt. Es bleibt reines Silber und Chlorkalium zurück. Oder man mischt das Chlorsilber mit $^1/_3$ seines Gewichts wasserleeren kohlensauren Natrons, füllt das Gemeng in ein Arzneiglas, umgiebt dieses in einem Tiegel mit Sand und erhitzt bis zum Glühen. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser bleibt Silber in feinzertheiltem Zustande zurück. Reduction von Chlorsilber auf trockenem Wege,

Auf nassem Wege: *c*) man verbindet einen an beiden Enden offenen Glascylinder, z. B. einen kurzen Lampencylinder, mit Thierblase, bringt in denselben das noch feuchte Chlorsilber, senkt ihn bis zur Hälfte seiner Höhe, ohne dass er aufsitzt, in ein anderes Gefäss, welches sehr verdünnte (1 : 60) Schwefelsäure enthält, füllt den Cylinder bis zu gleicher Höhe wie ausserhalb mit derselben Schwefelsäure und lässt nun in das Chlorsilber das Ende eines Silberdrahtes tauchen, der an dem anderen Ende mit einer Zinkstange verbunden ist, welche in die äussere Flüssigkeit reicht. Vom Silberdraht ab schreitet die Reduction nach und nach durch das Chlorsilber fort (Mohr). auf nassem Wege.

d) Nach Brunner wird das Chlorsilber in eine Schaale von Silber, Platin oder Kupfer gethan, welche auf der äusseren Seite dergestalt mit Wachs überzogen ist, dass nur in der Mitte des Bodens, je nach der Grösse der Schaale, eine runde Fläche von 1—2 Zoll Durchmesser von Wachs frei bleibt. Auf den Boden einer grösseren irdenen Schaale legt man dann eine Scheibe von amalgamirtem Zink, stellt auf diese die Schaale mit dem Chlorsilber und giesst mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser in die äussere und innere Schaale, so dass letztere ganz in die Flüssigkeit versenkt ist. Die Zersetzung beginnt sogleich und schreitet von dem Rande nach der Mitte zu fort. Das feinzertheilte reducirte Silber wird, sobald die Zersetzung vollendet, auf ein Filter gebracht, durch wiederholtes Uebergiessen von destillirtem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet. — Noch eine andere Reductionsmethode des Chlorsilbers auf nassem Wege ist in § 449 mitgetheilt.

Silber ist das weisseste Metall und der glänzendsten Politur fähig. Es reflectirt mehr Licht und Wärme als irgend ein anderer Körper und strahlt daher auch weniger aus, so dass, wenn man die Hand in den Brennpunkt einer inwendig gut polirten grossen Silberschaale hält, welche stark erwärmt wird, man ein Gefühl von Kälte wahrnimmt, weil die Quantität Wärme, welche die warme Hand gegen die Silberfläche nach den kälteren Gegenden des Raumes, worin man den Versuch anstellt, ausstrahlt, grösser ist als die Wärme, welche sie von der erhitzten Silberfläche empfängt. Aus demselben Grunde schmilzt, wenn man Platina und gut polirtes Silber neben einander im Focus eines Eigenschaften des reinen Silbers.

Eigenschaften des reinen Silbers.

Brennspiegels erhitzt, das Platina eher als das Silber. Das Silber hat ein spec. Gew. = 10,5, ist härter als Gold, weicher als Kupfer und nach dem Golde das dehnbarste Metall; man kann es so fein ausziehen, dass ein Draht von 400 Fuss Länge nur einen Gran wiegt, und zu Blättchen von $^1/_{100000}$ Zoll Dicke (*Argentum foliatum*) ausschlagen. Es schmilzt leichter als Kupfer, bei ungefähr 1000°, und zeigt im flüssigen Zustande die Eigenthümlichkeit, Sauerstoffgas zu absorbiren, welches beim Erstarren wieder entweicht und die Erscheinung des Spratzens veranlasst. Eine chemische Verbindung findet aber weder in trockener, noch in feuchter Luft, ebenso auch nicht bei gleichzeitiger Berührung mit Säuren statt. Dagegen zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur die mässig concentrirte Salpetersäure (von sehr concentrirter wird es nicht angegriffen) und in der Hitze auch die concentrirte Schwefelsäure, die erstere unter Bildung von Stickoxyd, die letztere unter Bildung von schwefeliger Säure. In beiden Fällen entsteht ein Silberoxydsalz, welches in Wasser löslich ist. Gold, wenn es in geringer Menge in dem Silber vorhanden, bleibt zurück. Es beruht hierauf das sogenannte Affiniren des Silbers. In einer Auflösung von Chromsäure bedeckt sich blankes Silber augenblicklich mit einem purpurrothen Ueberzuge von zweifachchromsaurem Silberoxyd. Man kann, wie zuerst Runge vorgeschlagen, dieses Verhalten benutzen, um ächtes Silber von unächtem schnell zu unterscheiden. — Säurefreie und salpetersaure Alkalien in Silbergefässen geschmolzen, veranlassen keine Oxydation des Metalls, daher für solche Zwecke der Vorzug des Silbers vor dem Platin.

Silbersauerstoffverbindungen.

§ 447. Auf nassem Wege lassen sich drei verschiedene Sauerstoffverbindungen des Silbers darstellen, nämlich Silbersuboxyd, Ag^2O, Silberoxyd, AgO, und Silberhyperoxyd, AgO^2. Das Silberoxyd ist eine starke Base, welche mit Säuren die vollkommen neutralen Silberoxydsalze (*Sales argentici*) erzeugt. Diese sind bei farbloser Säure meist farblos (Ausnahmen sind das dreibasisch-phosphorsaure, das arsenigsaure und arsensaure Salz). Sie sind in Wasser sehr löslich (das salpetersaure) oder wenig (das schwefelsaure und essigsaure) oder gar nicht löslich (das phosphorsaure, das kleesaure, das kohlensaure). Die löslichen röthen nicht Lackmus, schmecken sehr metallisch, wirken giftig. Die unlöslichen sind mehrentheils in Salpetersäure (Ausnahme bieten z. B. das iodsaure und bromsaure Silberoxyd dar), Ammoniak und aufgelöstem unterschwefeligsauren Natron löslich. Die Haloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodsilber) sind in Wasser und Salpetersäure unlöslich, aber in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron (daher die Wichtigkeit dieses letzteren für die Photographie und Phototypie) und mit Ausnahme des Iodsilbers in Ammoniak löslich. Die Sauerstoffsalze verlieren nur bei starkem und anhaltendem Glühen die

Säure, wenn diese selbst nicht feuerbeständig ist, und lassen Silber zurück; ist die Säure weder flüchtig, noch durch Hitze zersetzbar, so erleiden sie keine Zersetzung, so das phosphorsaure Silberoxyd. Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, geben sie ein Silberkorn. Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen fällen aus der Lösung der Silbersalze das Silber metallisch nieder. — Kaustische fixe Alkalien scheiden Silberoxydhydrat ab in Gestalt eines braunen, beim Trocknen in schwarzes Silberoxyd übergehenden Niederschlages; Ammoniak bringt nur dann einen braunen Niederschlag hervor, wenn die Silberlösung neutral ist; der Niederschlag ist in einem Ueberschusse von Ammoniak sehr leicht löslich. Hat man zur Wiederauflösung des Niederschlages nicht allzuviel Ammoniak angewandt, so verursacht Kali in der ammoniakalischen Lösung einen Niederschlag, welcher in hohem Grade explosive Eigenschaften besitzt und unter dem Namen Berthollet's Knallsilber bekannt ist. Die Handhabung dieses Körpers, dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, erfordert die grössste Vorsicht. — Schwefelwasserstoff bringt in den sauren neutralen und alkalischen Silberlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber hervor, welcher in erwärmter mässig concentrirter Salpetersäure sich löst, was mit dem ähnlichen Quecksilberniederschlag nicht der Fall ist. Eine ähnliche Umwandelung in Schwefelsilber erleiden auch die in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, wenn sie, in Wasser vertheilt, mit einem Uebermaasse von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium anhaltend digerirt werden. — Chlorwasserstoff und aufgelöste Chlormetalle bewirken in der Lösung der Silberoxydsalze auch bei grösster Verdünnung weisse Trübung und einen weissen käsigen Niederschlag, Chlorsilber, welcher in Wasser und Salpetersäure unlöslich und hierdurch für Silber charakteristisch ist, und dieses Metall von allen anderen Metallen unterscheidet, mit Ausnahme des Bleies, bei nicht allzuverdünnter Lösung, und des Quecksilbers, wenn es als Oxydul in der Lösung sich befindet. Der Chlorsilberniederschlag ist aber in Aetzammoniak leicht löslich, und hierdurch auch vom Chlorbleiniederschlag und vom Quecksilberchlorürniederschlag leicht zu unterscheiden. — Iodwasserstoff und in Wasser gelöste Iodmetalle fällen die Silberoxydlösung ebenfalls; der Niederschlag, Iodsilber, ist weiss mit einem Stich in's Gelbe, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslich. — Auf der Kohle mit Soda in der Löthrohrflamme erhitzt, werden alle Silberverbindungen zu silberglänzenden Metallkugeln reducirt, welche durch ihr weiteres Verhalten sich leicht als Silber zu erkennen geben.

Silberoxydsalze.

Berthollet's Knallsilber.

Verhalten der Silbersalze gegen Reagentien.

Die quantitative Bestimmung des Silbers geschieht in der Form von Chlorsilber = $AgCl$ = 143,5, entweder, indem man

aus dem Gewichte des letzteren durch Division mit 1,328 (denn $\frac{143,5}{108} = 1,328$, folglich $\frac{143,5}{1,328} = 108$) die entsprechende Silbermenge berechnet, oder indem man die zur Ausfällung verbrauchte Kochsalzmenge bestimmt und hieraus das Silber berechnet (vgl. S. 660).

Als Arzneimittel dient fast ausschliesslich das

Salpetersaure Silberoxyd.

$AgO\,NO^5 = 170.$

(*Argentum nitricum, Nitras argenticus, Nitrum lunare,* Silbersalpeter.)

Vorgang bei der Bereitung von salpetersaurem Silberoxyd.

§ 448. Vier Theile Silber werden in einer Porcellanmensur mit 10 Th. reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. übergossen und die Mensur mit einer passenden kleinen Glas- oder Porcellanschaale mit der convexen Seite nach unten lose bedeckt auf warmen Sand hingestellt. Unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches durch Aufnahme von Sauerstoff aus der den leeren Theil des Gefässes erfüllenden atmosphärischen Luft in rothe salpetrigsaure Dämpfe übergeht, wird das Silber zu salpetersaurem Silberoxyd gelöst, nämlich:

$$3Ag + 4(NO^5 + Aq) = NO^2 + 3(AgO\,NO^5) + Aq.$$

Doch wird auch ein Theil der Säure nur bis zu salpetriger Säure desoxydirt, welche, in der Flüssigkeit zum Theil gelöst bleibend, derselben eine blaugrüne Farbe ertheilt. Hat man Brandsilber angewandt, so bleiben gewöhnlich einige schwarze Flocken ungelöst zurück, welche Schwefelsilber sind; der geringe Kupfergehalt des Brandsilbers geht in die Lösung über. Man giesst diese, ohne sie vorher zu filtriren, in eine mehr tiefe als weite Porcellanschaale über, stellt dieselbe in das Sandbad und lässt zur Trockne verdunsten. Wenn die Salzmasse vollständig trocken geworden, senkt man die Schaale so tief als es angeht in das Sandbad, umgiebt dieselbe bis einen Zoll und darüber über dem Niveau des Salzes mit Sand, stürzt eine zweite flachere Porcellanschaale, deren Rand über den Rand der untern Schaale herausragt, darüber und erhitzt weiter. Das Salz kommt in feurig-flüssigen Fluss und wird so lange darin erhalten, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene kleine Probe von der oberen Flüssigkeit, in einem Probirkelche mit verdünntem Salmiakgeiste zusammengebracht, nicht die geringste blaue Färbung zeigt. Bei Anwendung von Brandsilber, dessen Kupfergehalt nur wenig beträgt, ist dieser Zeitpunkt auch bei $1\frac{1}{2}$—2 Pfund Silber sehr bald erreicht. Bei Anwendung von kupferreicherem gemünzten Silber dagegen erfordert die vollständige Zersetzung des salpetersauren Kupfersalzes eine längere Zeit. Bei grösseren Mengen wird die Schmelzung am besten über freiem Feuer vorgenom-

men und dazu eine kesselförmige Schaale von ächtem Porcellan benutzt, welche der Sicherheit halber mit einem Drahtnetze umkleidet ist. Kleinere Mengen von 2—3 Unzen werden über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge behandelt. Die Zersetzung des Kupfersalzes ist vollendet, sobald die durch ausgeschiedenes Kupferoxyd durch und durch schwarz gewordene Masse ohne alles Aufschäumen ruhig fliesst, und eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtriren eine Flüssigkeit liefert, welche beim Zusatze von Salmiakgeist vollkommen klar und farblos bleibt.

Man nimmt nun die Schaale vorsichtig vom Feuer hinweg und stellt sie in etwas geneigter Lage auf etwas erwärmtem Sande zum Erkalten bei Seite. Sobald dieses geschehen, stürzt man die Schaale auf einen Bogen reinen Papiers um, bewirkt durch vorsichtiges Auffallenlassen die Lostrennung des erstarrten Salzkuchens, übergiesst denselben in einem passenden Porcellantopfe mit doppelt soviel destillirtem Wasser, als man Silber in Arbeit genommen, und befördert durch zuweiliges Umrühren mit einem Porcellanspatel die Auflösung. (Die Schaale, worin die Schmelzung vorgenommen worden, wird nachträglich zwar noch mit Wasser abgespült, um das an den oberen Wandungen haften gebliebene Salz aufzunehmen, die Flüssigkeit aber, welche sehr leicht noch kupferhaltig sein kann, der ersteren nicht zugefügt, sondern sonst irgendwie verwerthet.) Die gewonnene Lösung wird nun durch weisses Fliesspapier, welches man vorher zunächst mit destillirtem Wasser, wozu etwas reine Salpetersäure zugesetzt worden, und dann mit reinem destillirtem Wasser ausgesüsst hat, filtrirt; die Schaale und das Filter werden zuletzt mit Wasser nachgespült und das Filtrat endlich in dieselbe Schaale zurückgegeben, bis nahe zur beginnenden Bildung einer Salzhaut verdunstet und darauf zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Die Krystalle werden in einem Glastrichter gut abtropfen gelassen. Die Mutterlauge wird weiter bis zur Trockne verdunstet, die trockene Salzmasse endlich bis zum Schmelzen erhitzt und darauf erkalten gelassen. Die erkaltete Masse löst sich leicht von der Schaale ab, wenn man diese über einen Bogen weissen Schreibpapiers umstürzt und einige Male behutsam auffallen lässt; sie wird zur Bereitung von Höllenstein verwandt. Bedarf man des krystallisirten Salzes nicht, so lässt man die gesammte Lösung sogleich bis zur Trockne verdunsten. — Behufs der Bereitung von Höllenstein wird das geschmolzene und in Stücke zerschlagene Salz in einer kleinen Porcellanmensur mit Henkel und Ausguss portionenweise über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge umgeschmolzen, wobei man zu jeder Portion vor dem Erhitzen einige Tropfen Salpetersäure zusetzen kann, um etwa vorhandenes salpetrigsaures Salz oder hinzugekommene organische Theile zu zersetzen, und wenn das Salz ruhig fliesst, in die be-

Bereitung von salpetersaurem Silberoxyd.

Ausbeute an salpetersaurem Silberoxyd.

reitstehende Lapisform aus polirtem Eisen ausgegossen. — Zehn Gewichtstheile reines Silber liefern, unvermeidliche kleine Verluste eingerechnet, nahehin 15 ½ Gewichtstheile geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd. Ein Zweithalerstück, wovon 7 Stück (sehr nahe 17 ¾ Loth wiegend) eine feine Mark Silber enthalten, ein Stück folglich nahehin 550 preuss. Grane Silber enthält, liefert etwas über 13 Drachmen.

Anderweitige Entkupferung einer kupferhaltigen Silberlösung.

Aus einer kupferhaltigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd kann das Kupferoxyd auch auf die Art entfernt werden, dass man die Lösung zunächst zur Trockne verdunstet, um alle überschüssige Säure zu entfernen, den Rückstand sodann von Neuem im Wasser löst und die Flüssigkeit hierauf mit einer dem vorhandenen Kupferoxyd äquivalenten Menge Silberoxyd (auf 1 Kupferoxyd 3 Silberoxyd) digerirt. Das Silberoxyd als eine stärkere Base geht in die Lösung über, während das Kupferoxyd niedergeschlagen wird (bei den unoxydirten Metallen ist es umgekehrt, das leichter oxydirbare Kupfer schlägt das Silber aus seinen Auflösungen metallisch nieder) und durch Filtration von der kupferfreien Silberlösung getrennt werden kann. Hat man kein Silberoxyd vorräthig, so kann man sich auf die Art helfen, dass man einen aliquoten Theil von der kupferhaltigen Silberlösung mit einer Auflösung von Natronhydrat oder auch von reinem kohlensauren Natron ausfällt, den ausgewaschenen Niederschlag zu der übrigen Lösung zufügt und damit digerirt. Wie viel von der Silberlösung ausgefällt werden muss, hängt natürlicherweise von der Quantität vorhandenen Kupfers ab, daher, wenn diese unbekannt, es gut ist, sie durch eine vorgängige quantitative Prüfung im Kleinen zu ermitteln, was sehr leicht auf die Weise geschieht, dass man nicht sowohl den Kupfergehalt als vielmehr den Silbergehalt eines kleinen Theils (etwa 1 Grmm.) von der Legirung durch Verwandlung in Chlorsilber bestimmt, wo dann das Fehlende die Kupfermenge anzeigt. Zur Ausfällung von 1 Th. Kupfer muss man den Niederschlag aus einer mindestens die dreifache Silbermenge enthaltenden Portion von der Auflösung verwenden, vorausgesetzt nämlich, dass die gemengte Lösung keine überschüssige Säure enthalte. Man lässt die Flüssigkeit sich klären, giebt mittelst eines Glasstabes einige Tropfen davon in ein Probirglas und prüft mit Salmiakgeist. Ist alles Kupfer entfernt, so wird das Ganze filtrirt, der Niederschlag vollständig ausgesüsst und mit der Flüssigkeit, wie oben angegeben, verfahren. Um indess jedenfalls keinen Verlust an Silber zu erleiden, kann man zuletzt das im Filter zurückgebliebene Kupferoxyd mit Salzsäure behandeln, wodurch das Kupferoxyd in lösliches Kupferchlorid, das etwa beigemengte Silberoxyd aber in unlösliches Chlorsilber übergeführt wird, welches letztere zu gelegentlicher Reduction aufbewahrt werden kann.

Eigenschaften des salpetersauren Silberoxyds.

Das krystallirte salpetersaure Silberoxyd (*Argentum nitricum crystallisatum*) bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle (2- und 2gliedrig), das geschmolzene (*Argentum nitricum fusum*), gewöhnlich Höllenstein (*Lapis infernalis*) genannt, stellt farblose, federkieldicke Cylinder dar, welche auf dem Bruche strahlig-krystallinisch sind und am Lichte allmälig mehr oder weniger grau werden in Folge oberflächlicher Reduction von Silber. Diese ist aber immer nur sehr unbedeutend und auf die medicinische, sowie auf die technische Anwendung des Höllensteins ohne Einfluss. Das krystallisirte und das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd sind beide wasserleer und

in der Zusammensetzung identisch. Es enthält in 100 Th. 68 Silberoxyd (63,31 Silber) und 32 Salpetersäure. Es ist in gleich viel kalten, in viel weniger heissen Wassers, auch in Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung, wenn sie aus geschmolzenem Salze bereitet worden, ist vollkommen neutral, wird am Lichte nicht verändert, ausser wenn das Wasser organische Theile aufgelöst enthält. In solchem Falle färbt sich die Lösung am Lichte allmälig violett und setzt endlich schwarze Flocken von reducirtem Silber ab. Es ist überhaupt eine Eigenthümlichkeit der Silbersalze und des salpetersauren Silberoxyds insbesondere, durch Berührung mit organischen Stoffen leicht reducirt zu werden und diese letzteren grau oder schwarz zu färben, worauf auch die Anwendung einer Lösung dieses Salzes zum Zeichnen der Wäsche beruht. Durch abwechselndes Behandeln mit Chlorwasser und Aetzammoniakflüssigkeit lassen sich jedoch die durch Silberlösung hervorgebrachten Flecken wieder entfernen. Salpetersaures Silberoxyd.

Knallsilber. Wird Untersalpeteräuredampf, durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,36 auf Stärkemehl erzeugt, in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist eingeleitet, so entsteht augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag eines eigenthümlichen Silbersalzes, welches durch seine grosse Explosivität ausgezeichnet ist. Man nennt es nach dem Entdecker Brugnatelli's Knallsilber, zum Unterschiede von dem obenerwähnten nach Berthollet benannten Knallsilber. Die empirische Zusammensetzungsformel des Brugnatelli'schen Knallsilbers ist AgC^2NO^2, also genau mit der empirischen Zusammensetzungsformel des cyansauren Silberoxyds (AgO, C^2NO), welches nicht im mindesten explodirend ist, übereinstimmend. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Verhältnisse hat nun Berzelius die durch viele andere Thatsachen unterstützte Ansicht aufgestellt, dass die im Brugnatelli'schen Knallsilber enthaltene Säure eine gepaarte Säure sei, und als Paarling Stickstoffsilber, AgN, enthalte, welches eben der Träger der Explosivität sei, und dass demnach die Zusammensetzung des Brugnatelli'schen Knallsilbers durch die rationelle Formel $AgO, (AgN)\,C^4NO^3$ ausgedrückt werden müsse. Diese Ansicht wird wesentlich durch das Verhalten des in Rede stehenden Knallsilbers gegen alkalische Basen und Chloralkalimetalle unterstützt, indem in der That durch diese nur die Hälfte des Silbergehaltes als Oxyd oder Chlorür ausgeschieden werden kann, die andere Hälfte aber in der entstandenen Verbindung verharrt. $AgO\,(AgN)\,C^4NO^3 + KCl$ geben demnach $KO\,(AgN)\,C^4NO^3 + AgCl$. Vermischt man die concentrirte Lösung des eben erwähnten Kalisalzes mit Salpetersäure, so wird durch diese dem Salze das Kali entzogen und ein weisses krystallinisches Pulver abgeschieden, welches $HO, (AgN)\,C^4NO^3$ ist, also Silber-Knallsäurehydrat. — Die Handhabung des Brugnatelli'schen Knallsibers erfordert die grösste Vorsicht.

Das salpetersaure Silberoxyd ist als solches sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege leicht erkenntlich. Trocken auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es leicht, stösst röthliche Dämpfe aus, veranlasst mit der glühenden Kohle in Berührung Funkensprühen und hinterlässt endlich einen Ueberzug von reinem Silber, welches bei stärkerem Erhitzen zu einem silberglänzenden Korn zusammenfliesst. Mit wenig Wasser übergossen, wird es leicht gelöst zu einer Flüssigkeit, welche durch Erkennung des salpetersauren Silberoxyds.

starken Weingeist nicht getrübt, aber durch Chlorwasserstoffsäure auch bei grösster Verdünnung in weissen käsigen Flokken gefällt wird.

Prüfung des Silbersalpeters auf Reinheit.

Die Reinheit des salpetersauren Silberoxyds ergiebt sich hinreichend aus der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser, dem Nichtgetrübtwerden dieser Lösung beim Verdünnen mit starkem Weingeist (Salpeter) und dem Nichtgebläuetwerden beim Zusatz von Salmiakgeist (Kupfer). — Eine umfänglichere qualitative und quantitative Prüfung würde man auf die Art ausführen, dass man eine gewogene Menge (etwa 1 Grmm.) von dem geschmolzenen Salze in der funfzigfachen Menge Wassers löst, erwärmt, mit reiner Salzsäure in geringem Ueberschusse fällt, das Chlorsilber in einem gewogenen Filter sammelt, aussüsst, bei 100° C. trocknet und wägt (1 Grmm. oder 100 Centigrmm. reiner Silbersalpeter müssen 84 Centigrmm. Chlorsilber liefern, oder, da 170 salpetersaures Silberoxyd zur Ausfällung 58,7 Kochsalz bedürfen, so werden zur Ausfällung von 1 Grmm. in Wasser gelöstem reinen salpetersauren Silberoxyd von einer Kochsalzsalzlösung, welche in 1000 C.-C. 5,435 Grmm. Kochsalz enthält, vgl. S. 660, 63,4 C.-C. erforderlich sein). Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird in einem Porcellanschälchen bis zur Trockene verdunsten gelassen (bei reinem Silbersalpeter darf nichts zurückbleiben. bei salpeterhaltigem bleibt Chlorkalium zurück); die Schaale wird dann mit Wasser, zu welchem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, heiss ausgewaschen. Das filtrirte saure Aussüsswasser wird zunächst mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wodurch Kupfer und Blei, wenn sie vorhanden, mit dunkler Farbe gefällt werden, und darauf Aetzammoniak zugefügt, wodurch Zink, wenn es vorhanden, als weisses Schwefelzink ausgeschieden wird.

Wirksamkeit des salpetersauren Silberoxyds als Reagens.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird sehr häufig als Reagens sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Untersuchungen benutzt; es veranlasst in Auflösungen solcher Salze und Verbindungen, deren Säure oder elektropositiver Bestandtheil mit dem Silberoxyd oder Silber unlösliche Verbindungen eingehen, Niederschläge, wovon mehrere durch ihre Farbe oder ihr Verhalten zu Salpetersäure und Ammoniak für gewisse Säuren und gewisse Oxygenoide charakteristisch sind. Folgende Sauerstoffsalze und Haloidsalze geben mit salpetersaurer Silberoxydlösung weisse Niederschläge:

Schwefelsäure-Salze: der Niederschlag, schwefelsaures Silberoxyd, erscheint nur, wenn die Lösung des Schwefelsäure-Salzes ziemlich concentrirt, denn es ist derselbe schon in 87 Wasser, und in noch weniger bei Vorhandensein von freier Salpetersäure, löslich.

Schwefeligsäure-Salze: der Niederschlag, schwefeligsaures Silberoxyd, ist in Wasser fast ganz unlöslich, aber löslich in einem Uebermaasse des schwefeligsauren Alkali's. Durch Kochen wird aus dieser Lösung das Silber metallisch abgeschieden, theils als weisses Pulver, theils die Wandungen des Gefässes überkleidend.

Unterschwefeligsäure-Salze: der weisse Niederschlag, unterschwefeligsaures Silberoxyd ($AgOS^2O^2$), wird bald gelblich, braun und endlich schwarz, indem die genannte Verbindung in AgS

und SO^3 sich umsetzt. Wärme befördert die Umwandlung sehr. Der weisse Niederschlag ist übrigens in einem Ueberschuss des unterschwefeligsauren Alkali's löslich, verschwindet daher sogleich wieder, wenn man zu einer grössern Menge des letzteren Salzes wenig Silberlösung zufügt und umschüttelt. — Fast ähnlich verhalten sich die trithionsauren Salze; bei den tetra- und pentathionsauren Salzen dagegen ist der Niederschlag von vornherein gelb, wird dann braun und beim Erwärmen schwarz.

Durch welche Salze das salpetersaure Silberoxyd zersetzt wird.

Bromsäure-Salze: der Niederschlag, bromsaures Silberoxyd, ist in Salpetersäure unlöslich, aber löslich in Aetzammoniak. Aehnlich verhalten sich die

Iodsäure-Salze. Beide Arten von Salzen lassen sich aber leicht in anderweitiger Weise, so mittelst Chlorwasserstoffsäure und wässeriger schwefeliger Säure, erkennen und unterscheiden.

Pyrophosphorsäure-Salze: der Niederschlag, pyrophosphorsaures Silberoxyd, ist in freier Säure und Ammoniak löslich. Erhitzt man die salpetersaure Lösung bis zum Kochen und neutralisirt dann die freie Säure mit einem Alkali, so entsteht nun eine gelbe Trübung, indem unter solchen Verhältnissen die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure übergegangen ist.

Kohlensäure-Salze: einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien werden durch salpetersaure Silberoxydlösung weiss gefällt, ist aber dem einfach-kohlensauren Salze nur die kleinste Menge kohlensäurefreies Alkali beigemengt, so wird gleichzeitig braunes Silberoxydhydrat gefällt, und der Niederschlag erscheint daher nicht rein weiss. Derselbe ist übrigens in freier Säure und in Ammoniak leicht löslich.

Oxalsäure-Salze: der Niederschlag, oxalsaures Silberoxyd, ist in viel freier Salpetersäure und auch in Ammoniak, nicht aber in freier Oxalsäure löslich.

Weinsäure-Salze: der Niederschlag ist in freier Salpetersäure und freiem Ammoniak und auch in freier Weinsäure leicht löslich. Wird die durch das abgeschiedene weinsaure Silberoxyd trübe Flüssigkeit gekocht, so wird das Silberoxyd mehr oder weniger schnell reducirt. — Aehnlich verhalten sich die Salze der übrigen Fruchtsäuren (vgl. S. 493).

Bernsteinsäure- und Benzoësäure-Salze: der Niederschlag ist in freier Säure und freiem Ammoniak löslich.

Essigsäure- und Ameisensäure-Salze: der Niederschlag, essigsaures oder ameisensaures Silberoxyd, ist krystallinisch und erscheint nur, wenn die betreffende Salzlösung nicht sehr verdünnt ist. Derselbe ist daher in vielem Wasser, auch in freier Salpetersäure und Ammoniak löslich. Beide Niederschläge sind übrigens durch das verschiedene Verhalten in der Wärme leicht zu unterscheiden. Wird die Flüssigkeit, worin ein Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd sich gebildet hat, erwärmt, so verschwindet der Niederschlag, kommt aber beim Erkalten in schönen abgeplatteten Nadeln krystallisirt wieder zum Vorschein. Das ameisensaure Silberoxyd wird unter solchen Verhältnissen zersetzt und das Silberoxyd zu Metall reducirt, welches zum Theil als metallischer Ueberzug die Wände des Gefässes überkleidet. Man bedient sich daher des aufgelösten salpetersauren Silberoxyds zur Unterscheidung der Essigsäure-Salze von den Ameisensäure-Salzen. — Die Meconsäure, welche wie die Essigsäure- und Ameisensäure-Salze die Eisenoxydlösung roth färbt, giebt mit Silberlösung ebenfalls einen weissen Niederschlag, zweibasisches meconsaures Silberoxyd, dessen Lösung in wenig concent.

Wirksamkeit des salpetersauren Silberoxyds als Reagens.

Salpetersäure beim Erwärmen braust und Cyansilber, beim Erkalten auch oxalsaures Silber absetzt. — Rhodanalkalimetalle, welche Eisenoxydlösung ebenfalls roth färben, aber viel dunkler, geben mit Silberlösung ebenfalls einen weissen Niederschlag. Dieser ist jedoch in Salpetersäure unlöslich, in Aetzammoniak bei grossem Ueberschusse des letzteren und beim Erwärmen löslich. Beim Erkalten fällt es krystallinisch grösstentheils wieder nieder.

Chlormetalle: der Niederschlag, Chlorsilber, ist in Aetzammoniak leicht löslich, nicht in Salpetersäure, wird auch beim Erwärmen mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure nicht verändert.

Brommetalle: der Niederschlag, Bromsilber, ist in Ammoniak zwar löslich, bedarf aber davon weit mehr, als das Chlorsilber; in Salpetersäure ist er ebenfalls unlöslich und wird auch durch Chlorwasserstoffsäure sichtlich nicht verändert, durch Chlorwasser aber durch Austreibung von Brom röthlich-braun.

Iodmetalle: der Niederschlag, Iodsilber, hat einen Stich ins Gelbliche, wird aber beim Uebergiessen mit Ammoniak rein weiss, ohne sich jedoch aufzulösen (wesentlicher Unterschied vom Chlor- und Bromsilber). Salpetersäure löst das Iodsilber ebenfalls nicht auf, starkes Chlorwasser färbt es aber durch Ausscheidung von Iod braun.

Cyanalkalimetalle: der Niederschlag, Cyansilber, ist in Ammoniak leicht löslich, nicht löslich in Salpetersäure, wird aber beim längeren Erhitzen mit letzterer Säure zersetzt und in Folge dessen aufgelöst.

Nachfolgende Sauerstoffsalze geben mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd gefärbte Niederschläge:

cPhosphorsäure - Salze: der Niederschlag, dreibasisches cphosphorsaures Silberoyd, ist gelb, in freier Säure und Ammoniak löslich. Ganz ähnlich verhalten sich die Salze der arsenigen Säure mit alkalischer Basis. Der Niederschlag ist arsenigsaures Silberoxyd. Beim Erhitzen der Flüssigkeit, besonders bei vorhandenem Ueberschuss an Alkali, wird der Niederschlag schwarz, in Folge stattfindender Reduction des Silberoxyds zu Silber durch die arsenige Säure.

Arsensäure - Salze: der Niederschlag, arsensaures Silberoxyd, ist braun oder braunroth, in freier Salpetersäure und Ammoniak löslich, besonders bei Vorhandensein eines Ammoniaksalzes.

Ueberiodsäure-Salze: der Niederschlag ist braun, später, nachdem er sich gesenkt hat, erscheint er schwarz. Er ist in Ammoniak und auch in Salpetersäure löslich; ein weisser Rückstand in letzterem Falle würde auf beigemengtes Iodsäure-Salz deuten.

Chromsäure-Salze: der Niederschlag, chromsaures Silberoxyd, ist dunkel rothbraun, fast blutroth, in freier Salpetersäure und Ammoniak löslich.

Salpetersaures Silberoxyd bei quantitativer Analyse.

Bei quantitativen Untersuchungen wird das salpetersaure Silberoxyd besonders zur quantitativen Bestimmung des Chlors, Broms, Iods und Cyans benutzt, und zwar entweder durch Ueberführung dieser Körper in den Zustand von Chlor-, Brom-, Iod- und Cyansilberverbindungen, aus deren Gewicht dann die entsprechende Menge von dem betreffenden Oxygenoide oder dessen vorhandener Verbindung berechnet wird, oder indem man die zur Ausfällung verbrauchte Gewichtsmenge von dem Reagens oder einer Lösung desselben in bestimmtem Verhältnisse durch genaue Wägung oder Messung bestimmt und hieraus die vorhanden gewesene Menge des fraglichen Körpers berechnet. 1000 Grmm. oder 100000 Centigrmm. einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche

Salpetersaures Silberoxyd bei quantitativen Bestimmungen,

in dieser Menge genau $^1/_{10}$ Aequiv. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Grammen ausgedrückt, folglich 17 Grmm. oder 1700 Centigrmm., enthält, entsprechen genau $^1/_{10}$ Aequiv. oder 355 Centigrmm. Chlor, 587 Centigrmm. Chlornatrium, 747 Centigrmm. Chlorkalium, 800 Centigrmm. Brom, 1192 Centigrmm. Bromkalium, 1270 Centigramm. Iod, 1662 Centigrmm. Iodkalium, 260 Centigrmm. Cyan, 270 Centigrmm. Cyanwasserstoff. Nun ist

$$^{355}/_{100000} = 0{,}00355,\quad ^{587}/_{100000} = 0{,}00587,\quad ^{747}/_{100000} = 0{,}00747,$$
$$^{800}/_{100000} = 0{,}008,\quad ^{1192}/_{100000} = 0{,}01192,\quad ^{1270}/_{100000} = 0{,}0127,$$
$$^{1662}/_{100000} = 0{,}01662,\quad ^{260}/_{100000} = 0{,}0026,\quad ^{270}/_{100000} = 0{,}0027.$$

Es giebt somit die bei der Ausfällung einer gewissen Gewichtsmenge von einer Chlormetalle haltigen Flüssigkeit verbrauchte Menge von der Silberlösung in Centigrammen ausgedrückt durch Multiplication mit 0,00355 oder 0,00587 oder 0,00747 u. s. w. die entsprechende Gewichtsmenge Chlor, Chlornatrium, Chlorkalium u. s. w. in Centigrammen ausgedrückt zu erkennen.

auf maassanalytischem Wege.

Befindet man sich im Besitze der nöthigen Apparate, so kann man mit noch grösserer Bequemlichkeit den maassanalytischen Weg einschlagen, indem man anstatt einer nach Gewichtstheilen oder Grammen, eine nach Volumtheilen oder Cubikcentimetern titrirte Silberlösung, also eine Lösung, welche in 1000 Cubikcentimeter (= 1 Litre) 1700 Centigramme geschmolzenen Silbersalpeter enthält, und eine in Zehntelcubikcentimeter getheilte Bürette anwendet. — Bei diesem, wie bei dem ersteren Verfahren ist es übrigens etwas schwierig, den Zeitpunkt, bei welchem mit dem Zusatze des Reagens aufgehört werden muss, richtig zu erkennen, und somit einen übermässigen Zusatz zu vermeiden. Diese Schwierigkeit wird aber beseitigt, wenn man nach dem Vorschlage von Fr. Mohr der zu fällenden Flüssigkeit einige Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach-chromsaurem Kali zufügt, indem alsdann sogleich nach Beendigung der Fällung des Chormetalls u. s. w. die Reaction des chromsauren Kali's auf das weiter zukommende Silbersalz zum Vorschein kommt, welche in der Bildung von rothem chromsauren Silberoxyd besteht. Unerlässlich ist es nur hierbei, dass beide Flüssigkeiten keine freie Säure enthalten, wodurch die Ausscheidung von chromsaurem Silberoxyd verhindert werden würde. Derselbe Zweck kann übrigens, ohne an eine durchaus neutrale Flüssigkeit gebunden zu sein, auch erreicht werden, wenn man die betreffende, Chlormetalle haltige Lösung zunächst durch einige Tropfen aufgelöstes Eisenrhodanid roth oder vielmehr röthlich färbt und dann von der titrirten Silberlösung zufügt, bis die rothe Färbung zu verschwinden beginnt. Letzteres tritt nämlich nicht eher ein, als bis alles Chlormetall zerlegt ist und somit die weiter zugesetzte Silberlösung mit dem Eisenrhodanid zu weissem Rhodansilber sich umsetzt. Hat man durch einen vorgängigen Versuch ermittelt, wie viel bei letzterer Reaction von der Silberlösung consumirt wird, so kann dieses dann von dem Ganzen in Abzug gebracht werden. Wer sich weiter und ausführlicher über diese und andere Fälle von maassanalytischen Untersuchungen belehren will, findet alles dahin Gehörige in erschöpfender Weise beschrieben und durch viele eigene Arbeiten des Verfassers begründet in Fr. Mohr's Lehrbuche der chemisch-analytischen Titrirmethode, I. und II. Atheilung. 1855 und 1856.

Silber und Chlor.

§ 449. Auf mittelbarem Wege lässt sich ein dem Silberoxydul entsprechendes Silberchlorür (Ag^2Cl) darstellen. Der

durch Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle in Silberoxydlösung hervorgebrachte weisse käsige Niederschlag, gewöhnlich

Chlorsilber.

Chlorsilber, *Argentum chloratum*, genannt, ist dem Silberoxyd entsprechend zusammengesetzt, somit $AgCl = 143{,}5$, enthält in 100 Th. 75,27 Silber und 24,73 Chlor. Es schmilzt bei ungefähr 260° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen, durchscheinenden, schneidbaren Masse (Hornsilber, *Luna cornuta*) erstarrt. Es ist in Wasser und Sauerstoffsäuren unlöslich, in concentrirter Salzsäure und in heissen Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und Salmiak etwas löslich. Diese in den Flüssigkeiten der inneren Wege nie fehlenden Salze sind es auch, welche die Resorption des Chlorsilbers vermitteln, sei es nun, dass es unmittelbar als solches oder in Form von aufgelöstem salpetersauren Salze als Arzneimittel angewandt werde. Denn zunächst entsteht auch in letzterem Falle sogleich Chlorsilber. Reichlicher ist das Chlorsilber in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löslich, aus welcher Lösung es jedoch durch Zusatz von essigsaurem Alkali abgeschieden wird. — Von einer Cyankaliumlösung wird das Chlorsilber unter Zersetzung gelöst; es entsteht Kalium-Silbercyanür (KCy, AgCy), welches beim Verdampfen und Abkühlen auskrystallisirt, während Chlorkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. — Sehr reichlich, aber ohne Zersetzung, wird das Chlorsilber von Aetzammoniakflüssigkeit aufgenommen, und scheidet sich bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung in Oktaëdern aus. Nichtgeschmolzenes Chlorsilber absorbirt langsam gegen 18 % Ammoniakgas, die Verbindung $2AgCl\,3NH^3$ erzeugend, welche bei wenig erhöhter Temperatur das Ammoniak wieder abgiebt, daher zur Darstellung von flüssigem Ammoniak dienen kann.

Verhalten des Chlorsilbers gegen unterschwefeligsaures Natron,

Wird zu einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron so lange frischgefälltes Chlorsilber zugefügt, als dieses noch beim Umschütteln verschwindet, so enthält die Flüssigkeit nun Chlornatrium und ein Doppelsalz aus unterschwefeligsaurem Alkali und Silberoxyd, $AgO, 2NaO, 3S^2O^2$, welches durch Zusatz von Weingeist zu der Mischung in glänzenden Blättchen und mit 2 Aeq. Wasser verbunden abgeschieden wird. Es schmeckt zuckersüss, ist trocken luftbeständig, wird aber in Lösung leicht zersetzt, unter Ausscheidung von Schwefelsilber und Schwefelsäure. Man benutzt Lösungen, welche dieses Salz enthalten, als Versilberungsflüssigkeit. — Wird mit Wasser zu einem Brei zerrührtes Chlorsilber langsam in siedende Kalilösung eingetragen, so entsteht

gegen Kali.

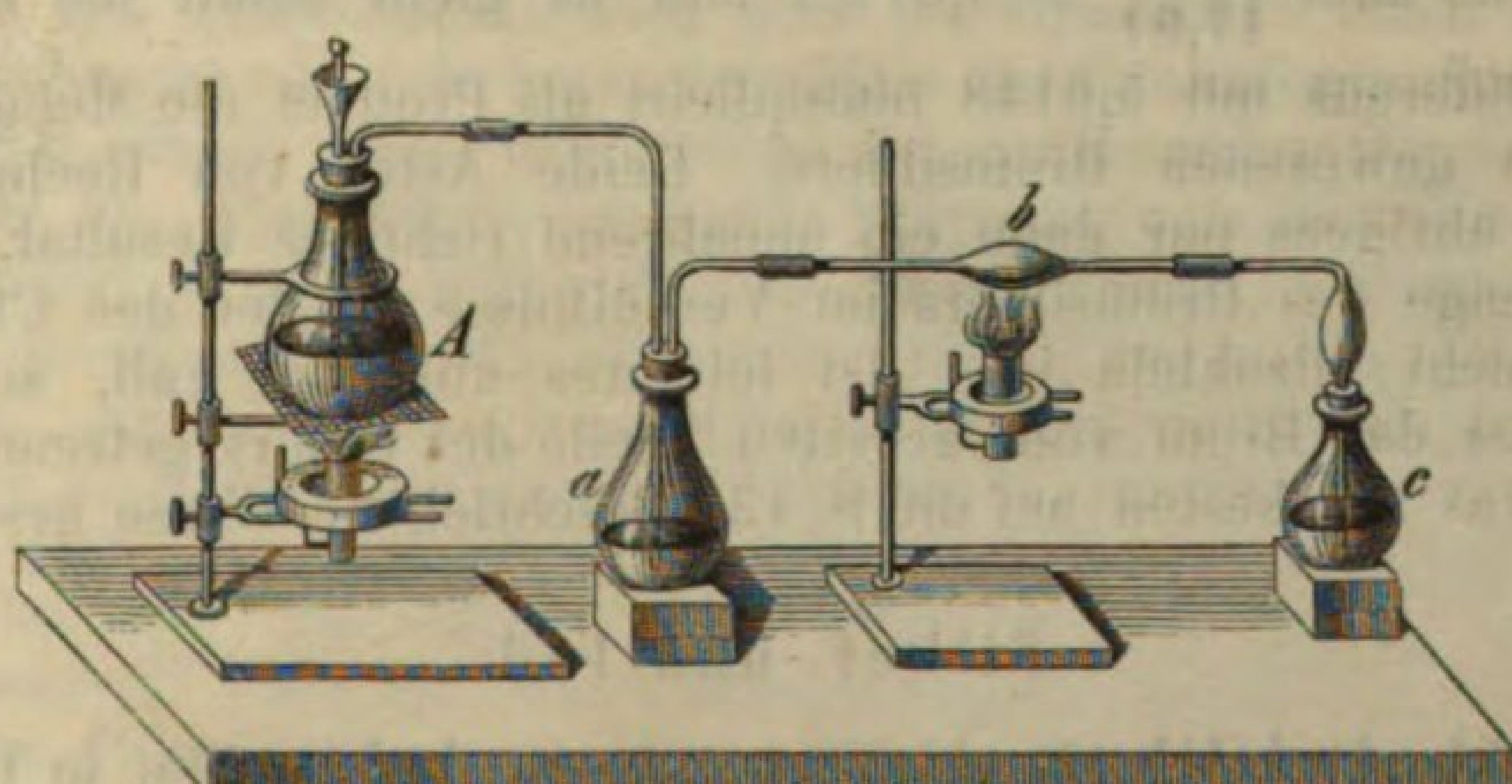
Chlorkalium und Silberoxyd, welches nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser als ein schweres schwarzes Pulver zu Boden fällt. — Uebergiesst man frischgefälltes und wohl ausgesüsstes Chlorsilber in einer Porcellanschaale mit einer hinreichenden Menge einer Auflösung von 1 Th. krystallisirtem kohlensauren

Natron in 3 Th. Wasser, fügt ein dem Gewichte des Chlorsilbers ungefähr gleiches Quantum Stärkezucker hinzu und erhitzt dann das Ganze einige Minuten lang zum Sieden, so wird das Silber in Gestalt eines zarten dunkelgrauen Pulvers reducirt, welches ausgewaschen, getrocknet und in einem Porcellantiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, die Gestalt einer lockeren, zusammenhängenden, zarten, mattweiss aussehenden, schwammigen Masse annimmt. — Das bei analytischen Arbeiten gewonnene, in einem Porcellantiegel geschmolzene Chlorsilber entfernt man am besten auf die Art, dass man mit Salzsäure angesäuertes Wasser in den Tiegel giesst und das Chlorsilber nun mit einem Zinkstab in Berührung setzt. Das Chlorsilber verwandelt sich in metallisches Silber, welches sich nun leicht herausnehmen lässt. Verhalten des Chlorsilbers gegen Alkali und Traubenzucker.

Silber und Brom.

§ 450. Viel Aehnlichkeit mit dem Chlorsilber hat das **Bromsilber** (*Argentum bromatum*, AgBr = 188), welches beim Hinzufügen von aufgelöstem Bromkalium oder Bromnatrium zu Silberoxydlösung entsteht. Es ist ebenfalls in Salpetersäure unlöslich, aber löslich in Aetzammoniak, doch bedarf es viel mehr davon als das Chlorsilber. In einem Strome von Chlorgas erwärmt, wird es unter Entwickelung von Bromgas in Chlorsilber verwandelt. (Fig. 114 stellt einen zur Ausführung solcher Umwandlung Bromsilber. Dessen Ueberführung in Chlorsilber.

Fig. 114.



geeigneten Apparat dar. *A* enthält die chlorentwickelnde Mischung, *a* enthält concentrirte Schwefelsäure, durch welche das durchströmende Chlorgas ausgetrocknet wird, in *b* befindet sich das Bromsilber, in *c* wird das ausgetriebene Brom condensirt). Aus der hierbei sich ergebenden, durch das verschieden grosse Aequivalent des Broms und Chlors bedingten Gewichtsdifferenz lässt sich in einem Gemenge von Bromsilber und Chlorsilber nach geschehener Verwandlung in Chlorsilber die Menge des Broms

Ueberführung des Bromsilbers in Chlorsilber

berechnen, indem man nämlich die Gewichtsdifferenz mit 1,797 multiplicirt. Diese Rechnung beruht darauf, dass die Menge des Broms zu jener Gewichtsdifferenz sich verhält, wie das Aequivalent des Broms (= 80) zur Differenz der Aequivalente des Broms und Chlors, also $\frac{80}{80-35,5}$ oder $\frac{80}{44,5} = 1,797$. Berechnet man nun weiter aus dem berechneten Gewichte des ausgetriebenen Broms durch Multiplication mit 2,35 (nämlich: $\frac{188}{80} =$ 2,35, folglich $80 \times 2,35 = 188$) die entsprechende Menge Bromsilber, so erfährt man dadurch auch die Menge des Chlorsilbers und somit auch des Chlors. — Man kann auch das Gemeng aus Chlorsilber und Bromsilber in eine gewogene Kugelröhre bringen, dann schmelzen, wägen, darauf erhitzen und durch Darüberleiten eines Stromes trockenen Wasserstoffgases reduciren. (Der hierzu dienende Apparat ist in ähnlicher Weise zusammengesetzt, wie der vorhergehende, mit dem einzigen Unterschiede, dass in *A* nicht Chlor, sondern Wasserstoffgas mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, und in *c* nicht Brom, sondern Bromwasserstoff condensirt wird). Man wägt die Röhre von Neuem und erfährt so das Gewicht des Silbers. Das Silber beträgt bei Vorhandensein von Bromsilber weniger, als wenn man es mit reinem Chlorsilber zu thun gehabt hätte, und zwar in dem Verhältnisse von 57,44 : 75,25 für je 100 Th. Bromsilber und Chlorsilber. Die Differenz beträgt folglich in solchem Falle 17,81. Nun sind aber $\frac{100}{17,81} = 5,6148$, und es giebt somit die berechnete Differenz mit 5,6148 multiplicirt als Product die Menge vorhanden gewesenen Bromsilbers. Beide Arten von Rechnungen geben übrigens nur dann ein annährend richtiges Resultat, wenn die Menge des Bromsilbers im Verhältnisse zu der des Chlorsilbers nicht allzuklein ist. Ist letzteres aber der Fall, so muss zunächst das Brom vom grössten Theile des Chlors getrennt werden, was am besten auf die S. 131 beschriebene Weise geschieht.

behufs der quantitativen Bestimmung des Broms.

Silber und Iod.

Iodsilber.

§ 451. **Iodsilber**, *Argentum iodatum*, AgI = 235, in 100 Th. folglich 46 Silber und 54 Iod enthaltend, wird durch Fällung einer Silberoxydlösung durch Iodkalium gewonnen. Es ist wie Chlor- und Bromsilber in Salpetersäure unlöslich, unterscheidet sich aber von beiden durch seine äusserst geringe Löslichkeit in Aetzammoniak. Nach Martini bedarf 1 Th. desselben 2560 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. zur Auflösung. Concentrirte Lösungen von Iod- und Chlorkalium, Iod- und Chlornatrium lösen es reichlich auf, ebenso auch concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Sil-

beroxyd, verdünnte viel weniger. Chlorgas treibt das Iod aus und verwandelt es in Chlorsilber.

Silber und Cyan.

§ 452. Cyansilber, *Argentum cyanatum*, AgCy = 134, entsteht beim Zusammenbringen von Silberoxydlösung mit Blausäure in Gestalt eines weissen käsigen Niederschlages, welcher, unter der Flüssigkeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich nicht verändert, wodurch es sich leicht vom Chlorsilber unterscheidet. Es ist wie Chlorsilber in Ammoniak leicht löslich, in kalter Salpetersäure unlöslich. Wird es jedoch mit einem Uebermaass von Salpetersäure von 1,2 erwärmt, so löst es sich auf, scheidet sich beim Erkalten aber wieder ab; durch anhaltendes Kochen der salpetersauren Lösung wird das Cyansilber endlich zersetzt und erscheint beim Erkalten nicht wieder. Auch beim Sieden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wird es zersetzt unter Freiwerden von Blausäure und Bildung von sich lösendem schwefelsauren Silberoxyd, so dass es auch auf diese Weise vom Chlorsilber getrennt werden kann. Durch Salzsäure wird es in Chlorsilber verwandelt unter Bildung von Blausäure, welche in die Flüssigkeit übergeht und nach Abscheidung des Chlorsilbers sehr leicht erkannt werden kann. In einem Porcellantiegel erhitzt, liefert es Cyangas, und als fixen Rückstand metallisches Silber und Paracyansilber, worin über 49 % durch Salpetersäure nicht ausziehbares Silber enthalten sind (vgl. § 470). — Mit den Cyanalkalimetallen geht das Cyansilber leicht lösliche Verbindungen ein, von denen besonders das Cyansilberkalium, KCy + AgCy, durch seine Anwendung zur galvanischen Versilberung wichtig ist. Man erhält es durch Eintragen von frisch gefälltem Cyansilber in eine Auflösung von Cyankalium, so lange, als es noch davon gelöst wird, Filtriren, Abdampfen und Krystallisirenlassen. Es bildet farblose, luftbeständige, oktaëdrische Krystalle, welche in 8 Th. kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser zu einer neutralen geruchlosen Flüssigkeit löslich sind. Auch Weingeist löst es. Die Lösung riecht nicht nach Blausäure und reagirt neutral; stärkere Säuren scheiden unter Zersetzung des Cyankaliums Cyansilber daraus aus. Um die Versilberungsflüssigkeit darzustellen, löst man 1 Th. des Salzes in 10 Th. Wasser auf, fügt noch $^1/_8$ Liebig'sches Cyankalium hinzu und kocht, um das Cyansäuresalz zu zersetzen, so lange, als noch Ammoniak entweicht.

Cyansilber.

Cyan-Silber-Kalium.

Cyansilberkalium wird auch gebildet, wenn Cyansilber mit einer Auflösung von Aetzkali erwärmt wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung der Hälfte des Silbers im Zustande von grauschwarzem Silberoxyd. Aehnlich wirken auch die übrigen Alkalien. Magnesia dagegen äussert auch bei langem Kochem keine Wirkung.

Die Niederschläge, welche durch gelbes und rothes Blutlaugensalz in Silberlösung hervorgebracht werden, sind Gemenge von Silber-Eisencyanür und Silber-Eisencyanid mit secundären Zersetzungsproducten, und die überstehende Flüssigkeit enthält ausser salpetersaurem Kali auch Cyansilberkalium (O. Kühn).

61. Quecksilber.

Hg = 100.

(*Hydrargyrum, Argentum vivum, Mercurius vivus.*)

Vorkommen und Gewinnung des Quecksilbers.

§ 453. Das Quecksilber ist schon in sehr früher Zeit, obwohl später als Gold und Silber, bekannt gewesen. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke in Europa sind zu Idria in Illyrien, Almaden in Spanien, Landsberg im Bayerischen Rheinkreise. Ausserdem wird gegenwärtig auch Quecksilber aus China, Mexiko und Californien eingeführt. Es wird sowohl gediegen (Jungfer-Quecksilber), als auch vererzt, am häufigsten durch Schwefel, vorgefunden, und zwar theils rein (natürlicher Zinnober), theils mit Gangart, bituminösem Schiefer, Mergel, Kalk- und Sandstein innig gemengt (Stahlerz, Ziegelerz, Lebererz). Aus diesen Erzen wird das Quecksilber durch Destillation mit Kalk oder Hammerschlag aus eisernen Retorten (deutsches Verfahren), durch Rösten der Erze in eigenen Oefen in unmittelbarer Berührung mit dem Flammenfeuer und Condensation der Dämpfe in Kammern (illyrisches Verfahren), oder ineinandergefügten an beiden Enden offenen Vorlagen, sogenannten Aludeln (spanisches Verfahren), gewonnen, und in schmiedeeisernen Flaschen und zusammengeschlagenen gegerbten Hammelfellen in den Handel gebracht. Aus China wird das Quecksilber in ausgehöhlten Stücken von Bambusstämmen von 1 Fuss Länge und 3 Zoll Dicke versandt. Das Quecksilber des Handels, durch Filtration durch ein durchstochenes Filter von grauem Fliesspapier von allem mechanisch anhängenden Schmutze befreit, ist bei vollkommen blanker Oberfläche zu allen pharmaceutischen Zwecken hinreichend rein; zuweilen kann es jedoch geringe Mengen fremder Metalle (Blei, Zinn, Wismuth) enthalten und bedeckt sich dann leicht mit einem grauen Häutchen, welches nach den Untersuchungen von Meier in Fürth aus den Amalgamen der fremden Metalle besteht, welche sich in dem überschüssigen Quecksilber nicht auflösen und als specifisch leichter auf der Oberfläche desselben ausgeschieden werden. Man kann es sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege hiervon leicht reinigen.

Reinigung des Quecksilbers.

Reinigung auf trockenem Wege: Man giesst in eine Flasche von starkem Glase, welche von den darin zu behandelnden Substanzen nur bis zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, 2 Pfund oder mehr von dem zu reinigenden Quecksilber, schüttet dazu $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{40}$ fein präparirtes Quecksilberoxyd, verschliesst die Flasche mit

einem passenden Korke, überbindet letzteren mit einem starken Faden und schüttelt nun das Ganze anhaltend, bis das rothe Quecksilberoxyd eine fast graue Farbe angenommen hat. Man schüttet hierauf Alles in eine tubulirte Porcellanretorte von passender Grösse, so dass diese ungefähr bis zur Hälfte angefüllt wird, und hängt dieselbe, mit einem Drahtkorbe umgeben, in passender Weise in einen mit Dom versehenen Windofen. Anstatt der Porcellanretorte kann auch eine ähnliche gusseiserne benutzt werden, es hat dieselbe den Vorzug der grösseren Haltbarkeit, auch bedarf man dabei natürlicherweise des Drahtkorbes nicht. Den Hals der Retorte verbindet man mit einem Glas- oder Blechrohre, welches tief in die Wölbung einer Vorlage hineinreicht, worin etwas Wasser vorgeschlagen ist. Nachdem Alles also vorgerichtet ist, giebt man Feuer unter die Retorte, verstärkt es allmälig, bis die Destillation in gutem Gange sich befindet, und erhält es dabei so lange, als noch Quecksilber übergeht. Man darf das Feuer aber niemals bis zum Glühen der Retorte steigern. Die fremden Metalle bleiben im oxydirten Zustande in der Retorte zurück. Das destillirte Metall wird zunächst mit etwas stark verdünnter Salpetersäure geschüttelt, dann mit destillirtem Wasser gewaschen, endlich mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt und zuletzt durch Filtration durch ein durchstochenes Filter von grauem Fliesspapier vollends ausgetrocknet. *Reinigung des Quecksilbers auf trockenem Wege,*

Reinigung auf nassem Wege: Man giesst eine Flasche von starkem Glase zu $\frac{1}{4}$ voll mit dem zu reinigenden Quecksilber, fügt dazu $\frac{1}{4}$ von dem Gewichte des Quecksilbers von einem Gemisch aus gleichviel officineller Salpetersäure und salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit von 1,100 spec. Gew. und doppelt soviel destillirtem Wasser, verschliesst die Flasche mit einem gut passenden Korke und schüttelt das Ganze eine Viertelstunde lang tüchtig um. Man wiederholt dieses Schütteln innerhalb kurzer Zeiträumre noch einige Male und stellt endlich das Ganze bei Seite, bis man des reinen Quecksilbers bedarf. In solchem Falle trennt man mittelst eines Scheidetrichters das Quecksilber von der Flüssigkeit, wäscht es wiederholt mit destillirtem Wasser, bis alle saure Reaction verchwunden, und trocknet es dann, wie im Vorhergehenden angegeben. Die saure Flüssigkeit kann in die Flasche zurückgegeben, eine neue Portion Quecksilber hinzugethan und das Gemenge unter zuweiligem Schütteln an einem passendenden Orte bis zum nächsten Gebrauche aufbewahrt werden. Die fremden Metalle gehen in die Flüssigkeit über, diese kann zuletzt, wenn man sich ihrer entledigen will, mit Kalkmilch ausgefällt und der also gewonnene Niederschlag nach dem Trocknen zu gelegentlicher Reduction durch Erhitzen in einer eisernen Retorte aufbewahrt werden. *auf nassem Wege.*

Vollkommeu reines Quecksilber gewinnt man ausserdem noch unmittelbar durch Erhitzen eines Gemenges aus fein gepulvertem

Zinnober und dem halben Gewichte Eisenfeile oder Aetzkalk. Im ersten Falle entsteht nebenbei Schwefeleisen, im zweiten Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk, nämlich

$$a)\ HgS + Fe = FeS + Hg.$$

$$b)\ 4HgS + 4CaO = 3CaS + CaOSO^3 + 4Hg.$$

Eigenschaften des reinen Quecksilbers.

Das reine Quecksilber ist fast silberweiss und von ausgezeichnetem Metallglanz, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, unterhalb — 39° starr und geschmeidig, über 360° dampfförmig. Das spec. Gewicht des flüssigen bei 0° ist = 13,596, des festen = 14,4, des dampfförmigen = 0,009 oder = 6,9, das spec. Gew. der Luft = 1 gesetzt. Die Ausdehnung, welche das flüssige Quecksilber durch Erwärmen innerhalb 0° und + 100° erleidet, ist sehr gleichmässig und beträgt für jeden Grad $^1/_{5550}$ des Raumes, den es bei 0° einnimmt. Hierauf, wie auf seinem niedrigen Gefrierpunkt und hohen Siedpunkt, und dass es am Glase nicht haftet, beruht seine Vorzüglichkeit zur Construction von Thermometern. Wie Wasser verdampft das Quecksilber auch bei Temperaturen weit unterhalb seines Siedepunktes, daher wegen der nachtheiligen Wirkung, welche Quecksilberdämpfe auf den Organismus ausüben, Personen, welche viel mit Quecksilber zu thun haben, hierbei grosse Vorsicht beobachten müssen. Nach den Beobachtungen vom Apotheker Meier in Fürth wird übrigens die Verdunstung des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Gehalt von $^1/_{10000}$ Zinn vollständig sistirt, bei grösserem Zinngehalt dagegen ($^1/_{1000}$ — $^1/_{500}$) soll das ursprüngliche Verhalten wieder eintreten. Mit der ersteren Beobachtung in naher Beziehung steht die Angabe von Millon, nach welcher von chemisch reinem Quecksilber innerhalb derselben Zeit und unter gleichen äusseren Verhältnissen dreizehnmal so viel überdestillirt, als von Quecksilber, dem $^1/_{1000}$ Blei zugesetzt war. Zink war dagegen ohne Einfluss, und ein Minimum von Platin übte gerade den entgegengesetzten aus, es erhöhte nämlich in ausnehmendem Grade die Schnelligkeit der Destillation.

Verhalten des Quecksilbers an der Luft.

Das reine Quecksilber behält in trockener und feuchter Luft seinen Glanz dauernd bei, und auch Säuren rufen keine Absorption atmosphärischen Sauerstoffs hervor. Wird es in einem Luft enthaltenden Gefässe längere Zeit einer anhaltenden schüttelnden Bewegung unterworfen, so wird es in ein graues Pulver (*Aethiops per se*) verwandelt, welches indess weiter nichts ist, als ein Haufwerk von ausserordentlich feinen Quecksilberkügelchen, die durch eine dünne Lufthülle am Zusammenfliessen gehindert werden, was aber beim Drücken, Reiben und Erwärmen sofort geschieht. War jedoch das Quecksilber durch wenn auch noch so geringe Spuren unedler Metalle verunreinigt, so erleiden diese hierbei eine Oxydation, das gebildete Oxyd lagert sich zwischen die Quecksilberkügelchen und hindert nun dauernd ihr Zusammenfliessen. Aehn-

liche fein zertheiltes Quecksilber enthaltende Mischungen, ehemals im Allgemeinen *Aethiopes* genannt, werden auch erhalten, wenn Quecksilber anhaltend mit Substanzen zerrieben wird, welche auf dasselbe nicht chemisch einwirken, so mit Zucker (*Aethiops saccharatus*), Kreide (*Aethiops cretaceus*), Gummi (*Aethiops gummosus*), Fett (*Aethiops adiposus*, gewöhnlich *Unguentum cinereum s. neapolitanum* genannt) u. s. w. In solcher feinzertheilter Form übt das Quecksilber eine energische Wirkung auf den Organismus aus, obwohl es im unvertheilten zusammenhängenden Zustande in bedeutender Menge verschluckt werden kann, ohne nachtheilige Folgen nach sich zu ziehen. Aehnlich mag es mit der ehemals als kräftiges wurmtreibendes Mittel gerühmten *Aqua mercurialis* (*Eau des nègres*) sich verhalten, welches eine frisch bereitete Abkochung von Quecksilber mit Wasser war, also Wasser, worin Quecksilberdampf diffundirt ist. Was man ehemals unter *Aethiops* verstand. *Aqua mercurialis.*

In einem mit sauerstoffhaltiger Luft angefüllten Raume bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur dauernd erhalten, nehmen die Quecksilberdämpfe allmälig Sauerstoff auf und verwandeln sich in rothes, schuppig-krystallinisches Oxyd, welches an den Wandungen des Gefässes und auf die Oberfläche des Metalles sich niederschlägt, daher auch, in solcher Weise gewonnen, ehemals *Mercurius ruber praecipitatus per se* genannt wurde. Dagegen zersetzt das Quecksilber das Wasser bei keiner Temperatur und auch nicht bei Gegenwart von Säuren, wohl aber zersetzt es die Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd und eines salpetersauren Salzes, und die erwärmte concentrirte Schwefelsäure unter Bildung von schwefeliger Säure und eines schwefelsauren Quecksilbersalzes. Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und sonstige Pflanzensäuren sind ohne Wirkung auf das Quecksilber, ebenso Alkalien; Chlor, Brom, Iod verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar mit Quecksilber; Schwefel schwieriger. Die Quecksilberverbindungen im Allgemeinen sind in Wasser löslich oder nicht; die unlöslichen werden beim Erwärmen mit Salpetersäure allein oder mit einem Gemenge aus Salpetersäure und Salzsäure gelöst. Blankes Kupfer, mit einer solchen Lösung benetzt, bedeckt sich mit einem grauen Ueberzuge, der, mit Papier gerieben, eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer hervorbringt, die durch geringes Erhitzen wieder verschwindet. Wird zu einer solchen Lösung viel von einer mit einem Uebermaass von Salzsäure versetzten Zinnchlorürlösung zugefügt und die Mischung erwärmt, so entsteht ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber. — Auf trockenem Wege werden alle Quecksilberverbindungen zersetzt und leicht erkenntliches metallisches Quecksilber daraus abgeschieden, wenn sie mit einem Uebermaass von Natronkalk gemengt in einer kleinen Retorte oder retortenförmig gebogenen, an einem Ende verschlossenen Glasröhre bis zum Glühen erhitzt werden. *Mercurius praecipitatus ruber.* Verhalten der Quecksilberverbindungen im Allgemeinen.

1. Quecksilber und Sauerstoff.

Quecksilber-Sauerstoff-verbindungen.

§ 454. Das Quecksilber geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, nämlich Quecksilberoxydul, *Oxydum hydrargyrosum* = Hg^2O, und Quecksilberoxyd, *Oxydum hydrargyricum* = HgO. Beide sind basisch und erzeugen mit Säuren zwei Reihen von Salzen, Quecksilberoxydulsalze, *Sales hydrargyrosi*, und Quecksilberoxydsalze, *Sales hydrargyrici*, welche alle in grösseren Dosen giftig wirken, ganz besonders aber diejenigen, welche Quecksilberoxyd als Grundlage enthalten. Gegen Reagentien verhalten sich beide Arten von Salzen wesentlich verschieden. Nämlich:

Deren Verhalten gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoffwasser zu Oxydullösung allmälig zugesetzt, bewirkt sogleich einen schwarzen Niederschlag, welcher eine dem Oxydul entsprechende Schwefelquecksilberverbindung Hg^2S ist; in Oxydlösungen entstehen bei allmäligem Zusatze des Reagens successiv weisse, gelbe oder gelbrothe Niederschläge, welche endlich in's vollkommene Schwarz übergehen. Die ersteren Niederschläge sind Verbindungen von Schwefelquecksilber mit Quecksilberoxydsalz; der schwarze Niederschlag ist dem Quecksilberoxyd entsprechend zusammengesetztes Schwefelquecksilber, HgS. Durch dieses eigenthümliche Verhalten unterscheiden sich die Quecksilberoxydsalze wesentlich von den Salzen aller übrigen, durch Schwefelwasserstoff ebenfalls mit schwarzer Farbe fällbaren Metallen. Auch wird das gefällte Schwefelquecksilber (HgS) von officineller Salzsäure und ebenso von officineller Salpetersäure, selbst beim Erwärmen damit, nicht angegriffen, wohl aber, wenn beide Säuren zugleich angewandt werden. — Aehnlich wie Schwefelwasserstoffwasser verhält sich auch Schwefelammonium.

Chlorwasserstoffsäure erzeugt in Quecksilberoxydullösung auch bei grösster Verdünnung sogleich eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag (Quecksilberchlorür), welcher in zugesetzter Salpetersäure unlöslich ist (wofern Wärme vermieden wird) und durch Aetzammoniak sich schwarz oder schwarzgrau färbt, aber nicht löst. Hierdurch ist dieser Niederschlag wesentlich von dem unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden Silberniederschlag sogleich unterschieden. — In Quecksilberoxydlösungen entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag, doch zeigt die Mischung nun in Folge der stattgefundenen Ueberführung des Oxyds in Chlorid manche Verschiedenheit von der ursprünglichen Lösung.

Cyanwasserstoffsäure veranlasst in quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeiten eine Fällung von metallischem Quecksilber in Gestalt eines grauen schweren Pulvers, während die Flüssigkeit nun Cyanquecksilber aufgelöst enthält. — In Quecksilberoxydlösungen findet keine sichtbare Reaction statt, weil das entstan-

dene Quecksilbercyanid gelöst bleibt, in Folge dessen sich aber die Lösung nun gegen manche Reagentien, so besonders gegen Alkalien, anders verhält als ursprünglich. Sie wird nun durch Alkalien nicht mehr gefällt.

Verhalten der Quecksilbersalze gegen Reagentien.

Aetzkaliflüssigkeit bringt in Quecksilberoxydullösung einen schwarzen Niederschlag (Quecksilberoxydul) hervor, in Oxydlösung, wenn nicht nebenbei ein Ammoniaksalz vorhanden ist, einen blassgelben (Quecksilberoxydhydrat). Beide Niederschläge sind in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Aetzammoniak verhält sich gegen Oxydullösung anscheinend wie Aetzkali, in oxydhaltiger Lösung bewirkt es einen weissen Niederschlag. Die Niederschläge sind ammoniakhaltige basische Salze.

Iodkalium bringt in Quecksilberoxydullösung einen grünlichgelben (Quecksilberiodür), in Quecksilberoxydlösung einen rothen (Quecksilberiodid) und in oxydul- und oxydhaltiger einen citrongelben (Quecksilberiodür-iodid) Niederschlag hervor. Sämmtliche Niederschläge sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, der erstere unter Ausscheidung von Metall.

Schwefelsaures Natron veranlasst in Quecksilberoxydullösung einen weissen (schwefelsaures Quecksilberoxydul), in Oxydlösung einen gelben (basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd) Niederschlag.

Metallisches Zink, Eisenoxydulsalze, phosphorige Säure und Ameisensäure scheiden aus Quecksilberoxydul- und -oxydlösungen metallisches Quecksilber ab.

Von Sauerstoff-Quecksilberverbindungen werden folgende als Arzneimittel benutzt:

a) Quecksilberoxyd.

$HgO = 108.$

(*Hydrargyrum oxydatum rubrum, Oxydum hydrargyricum, Mercurius ruber.*)

Darstellung des Quecksilberoxyds.

§ 455. Das Quecksilberoxyd wurde ehemals durch anhaltendes Erhitzen von Quecksilber in lang- und enghalsigen Glaskolben (Phiolen) bereitet (vgl. S. 679), gegenwärtig geschieht die Bereitung aber fast allgemein auf nassem Wege mit Hilfe von Salpetersäure. Man übergiesst zu diesem Zwecke in einer tiefen und flachen (kesselförmigen) Porcellanschaale eine beliebige Menge reines Quecksilber mit gleichviel Salpetersäure von 1,20 specif. Gew. (deren Salpetersäuregehalt 27,6 %, deren Aequiv. folglich nahe 200 ist), bedeckt die Schaale mit einer andern flacheren und weiteren Schaale, und zwar die convexe Seite nach unten, und stellt sie auf warmen Sand, bis alles Quecksilber verschwunden, wobei man gegen das Ende mittelst eines Porcellanspatels die entstandene Krystallkruste öfters durchbricht und umrührt.

Bereitung von Quecksilberoxyd.

Unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in rothe Dämpfe von Untersalpetersäure übergeht, verwandelt sich das Quecksilber in wasserhaltiges anderthalb-basisches salpetersaures Quecksilberoxydul, nämlich

$$6Hg + 3(NO^5 + Aq) = 3Hg^2O\,2NO^5, HO + NO^2 + Aq.$$

Nachdem, wie gesagt, alles metallische Quecksilber fast verschwunden ist, wird die Schaale etwas tiefer mit Sand umgeben und der Inhalt unter Umrühren, um ein festes Ansetzen zu verhindern, bis zur vollständigen Trockne verdunstet. Das trockne Salz wird hierauf in einem Porcellanmörser fein zerrieben und das Pulver ganz oder portionenweise, je nach der Menge und der Grösse des Tiegels, in einem weiten Chamottetiegel, welchen man mittelst eines in Form eines Triangels gebogenen starken Eisendrahts in einem Reverberirofen aufhängt, über Kohlenfeuer so lange erhitzt, bis keine rothen Dämpfe sich mehr entwickeln, vielmehr ein Anflug von feinen Quecksilberkügelchen auf der innern Seite des Deckels sich zu zeigen beginnt. Unter Entwickelung von salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Wasserdämpfen ist nun alles Quecksilber in Quecksilberoxyd umgewandelt, nämlich

$$3Hg^2O\,2NO^5, HO = 6HgO + NO^3 + NO^4 + HO.$$

Man nimmt den Tiegel aus dem Ofen heraus, setzt ihn auf einen warmen Ziegelstein und lässt erkalten. — Schaale und Tiegel werden am besten nicht rein gemacht, sondern als zu demselben Zwecke bleibend bestimmt, an einem passenden Orte aufbewahrt. Das in vorhergehender Weise dargestellte Quecksilberoxyd stellt ein rothgelbes, fast glanzloses, schweres Pulver dar, wovon eine Probe beim Erhitzen in einem Glaskölbchen oder Probircylinder über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge vollständig in aufsublimirendes Quecksilber und ein durchaus farbloses Gas (Sauerstoffgas) ohne allen Stich in das Gelbliche zerfallen muss — gegenfalls würde es noch einen Hinterhalt von Salpetersäure enthalten und müsste mit einer heissen verdünnten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen werden.

Eigenschaften des Quecksilberoxyds.

Das im Handel vorkommende, im grösseren Maassstabe dargestellte Oxyd erscheint mehrentheils in aus glänzenden gelbrothen krystallinischen Schüppchen bestehenden, mehr oder weniger zusammenhängenden Massen, welche jedoch beim Zerreiben ebenfalls ein glanzloses röthlichgelbes Pulver geben. Es besteht in 100 Th. aus 92,6 Quecksilber und 7,4 Sauerstoff. Beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, fast schwarz, beim Erkalten tritt die ursprüngliche Farbe wieder ein. Bei einer Temperatur, die höher als der Kochpunkt des Quecksilbers ist, zerfällt es in Quecksilber und gasförmigen Sauerstoff. Es besitzt ein spec. Gew. = 11,3, ist geruchlos, schmeckt scharf metallisch, wird von

reinem Wasser in geringer Menge aufgenommen, nicht aber von Weingeist und Aether. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Quecksilberchlorid, Cyanwasserstoffsäure zu Cyanquecksilber auf. Organische Substanzen, als Gummi, Zucker, Fett, mit Wasser und Quecksilberoxyd zerrieben, reduciren letzteres allmälig zu Metall.

Das Quecksilberoxyd kann auch auf nassem Wege durch Zersetzung von aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxyd oder von aufgelöstem Quecksilberchlorid mittelst einer Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron gewonnen werden, nämlich: **Bereitung des Quecksilberoxyds auf nassem Wege.**

a) $HgONO^5 + KOHO + Aq = HgO + KONO^5 + Aq.$

b) $HgCl + KOHO + Aq = HgO + KCl + Aq.$

Zu diesem Zwecke wägt man in einem Becherglase oder in einer Porcellanmensur eine beliebige Menge salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit (S. 684) ab, oder löst in einer Porcellanschaale eine beliebige Menge Quecksilberchlorid in 10 Th. heissen destillirten Wassers auf und fügt dazu unter Umrühren Aetzkali- oder Aetznatronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, führt mit dem Umrühren noch eine Zeit lang fort, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und fährt so fort, bis das abfliessende Wasser Silberlösung ungetrübt lässt. Zuletzt lässt man den Niederschlag in der Schaale selbst trocken werden. — Das also gewonnene Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum per praecipitationem paratum*) hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das vorhergehende, besitzt aber eine mehr gelbe Farbe und ist sonst auch durch manche chemische Eigenthümlichkeiten davon unterschieden. Chlorgas, welches auf das geglühte krystallinische Oxyd kaum einwirkt, wirkt auf das gefällte amorphe Oxyd mit grosser Heftigkeit ein; es wird Quecksilberoxychlorid und unterchlorige Säure erzeugt, welche leicht wieder unter Explosion sich zersetzt, wenn nicht durch starke Abkühlung die frei werdende Wärme abgeleitet wird. Mit einer kalten Auflösung von Oxalsäure geschüttelt, wird es fast augenblicklich in weisses oxalsaures Quecksilberoxyd verwandelt, während das rothe Oxyd damit erhitzt werden kann, ohne sich damit zu verbinden. Erhitzt man das gelbe Oxyd mit einer weingeistigen Auflösung von Quecksilberchlorid, so verwandelt es sich in schwarzes Oxychlorid, während das rothe Oxyd sein Ansehen nicht ändert, und erst bei anhaltendem Kochen tritt die Bildung von schwarzem Oxychlorid ein. **Dessen abweichende Eigenthümlichkeiten.**

Trockenes Ammoniakgas über gelbes Quecksilberoxyd geleitet, wird in grosser Menge absorbirt; wird nun die entstandene Verbindung, unter fortwährendem Hinüberleiten von Ammoniakgas, auf 100° erhitzt, so lange als sich noch Wasser bildet, so ist dadurch das Quecksilberoxyd in braunes Stickstoffquecksilber, NHg^3, verwandelt, welches, wie alle ähnlichen Stickstoffverbindungen, sehr explosiv ist. Dasselbe Stickstoffquecksilber entsteht auch, wenn gelbes Quecksilberoxyd mit kohlensäurefreier **Stickstoffquecksilber.**

Stickstoffquecksilber.

Aetzammoniakflüssigkeit behandelt wird, geht aber im Momente der Entstehung als ein Paarling eine Verbindung mit Quecksilberoxyd und Wasser ein, wasserhaltiges Stickstoffquecksilber-Quecksilberoxyd $= NHg^3, HgO + 5HO$. Diese Verbindung hat eine blassgelbe Farbe. Bis zu 130° erwärmt, verliert sie 3 Aeq. Wasser und wird dunkelbraun. Sie besitzt starke basische Eigenschaften und verbindet sich mit constanten Mengen von Säuren zu wohl charakterisirten Salzen, welche auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Quecksilberoxydsalze oder von Quecksilberoxyd auf die betreffenden Ammoniumoxydsalze gewonnen werden können. Das Stickstoffquecksilber-Quecksilberoxyd wird noch mit verschiedenen anderen Namen belegt, welche sich auf abweichende Ansichten von der rationellen Zusammensetzung desselben beziehen, die von der durch obigen Namen ausgedrückten abweichen. So wird es von manchen Schriftstellern Mercuramin, von anderen Quecksilberoxyamidid, von noch anderen Tetramercurammoniumoxydhydrat $(HO, \frac{N}{Hg_4}O + 4HO)$ genannt.

Erkennung und Prüfung des Quecksilberoxyds.

Man erkennt das Quecksilberoxyd als solches leicht an der bedeutenden Schwere, dem äusseren Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech oder im Porcellantiegel, wobei man sich vor dem Einathmen der Dämpfe zu hüten hat, und aus der vollständigen Abwesenheit von Salpetersäure, was man sowohl auf trockenem Wege durch Erhitzen in einem Probircylinder, wobei keine gelblichen, Lackmuspapier röthenden Dämpfe sich entwickeln dürfen, als auf nassem Wege durch Auskochen mit etwas verdünnter Kalilauge, Filtriren, Neutralisiren des Filtrats mit Schwefelsäure, Eindampfen und Prüfen auf Salpetersäure ermitteln kann.

b) Quecksilberoxyd und Salpetersäure.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

§ 456. Quecksilberoxyd mit der doppelten Menge Salpetersäure von 1,20 digerirt, löst sich zu normalem salpetersauren Quecksilberoxyd, $HgO\,NO^5$, auf. Dieselbe Lösung wird auch erhalten, wenn 3 Th. reines Quecksilber mit 8 Th. Salpetersäure in einem Digerirkolben im heissen Sandbade so lange digerirt werden, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen, in verdünnte Kochsalzlösung gebracht, keine weisse Trübung mehr veranlasst. Unter Entwickelung von Stickoxydgas hat sich alles Quecksilber auf Kosten von $\frac{1}{4}$ der Salpetersäure zu Quecksilberoxyd oxydirt und dieses mit den übrigen $\frac{3}{4}$ von der Säure zu normalem salpetersauren Quecksilberoxyd verbunden, nämlich:

$$3Hg + 4(NO^5 + Aq.) = NO^2 + 3HgONO^5 + Aq.$$

Eine Auflösung dieses Salzes von einem spec. Gew. = 1,175 bis 1,185, und in 8 Th. 1 Th. Quecksilberoxyd nebst etwas überschüssiger Salpetersäure enthaltend, war ehemals unter dem Na-

men *Liquor Hydrargyri nitrici oxydati* oder auch *Mercurius nitrosus liquidus calide paratus* officinell. Die concentrirte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds wird, besonders wenn kein bedeutender Ueberschuss an Säure vorhanden, beim Verdünnen mit Wasser zersetzt. Es entsteht ein schwerer gelber Niederschlag, welcher dreifach-basisches salpetersaures Quecksilberoxyd ($3 HgO, NO^5, HO$) ist, während ein übersaures Salz in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Nimmt man zur Verdünnung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung, anstatt reines Wasser, eine Auflösung von schwefelsaurem Natron, so ist der entstehende gelbe Niederschlag $3HgO, SO^3$, d. h. dreifach-basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd (*Sulfas trihydrargyricus s. Hydrargyrum oxydatum sulfuricum praecipitatum*). Dieses Präparat war ehemals unter dem Namen Mineralturpeth, *Turpethum minerale*, officinell, weil man in Betreff der arzneilichen Wirkung desselben eine gewisse Aehnlichkeit mit der ebenfalls gelben Turpethwurzel beobachtet zu haben glaubte. Es wird vorkommendenfalls am besten auf die Weise bereitet, dass man 4 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron in einer Porcellanmensur in 20 Th. siedend-heissen destillirten Wassers löst und dazu 8 Th. von der oben bemerkten salpetersauren Quecksilberoxydlösung zufügt. Man lässt erkalten, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn gut aus und lässt trocken werden. Mineralturpeth.

Das normale salpetersaure Quecksilberoxyd lässt sich nur schwierig in fester Form darstellen, aus der concentrirten Auflösung schiesst beim Erkalten mehrentheils zweibasisches salpetersaures Quecksilberoxyd ($2 HgO, NO^5, 2 HO$) an. Man gewinnt dieses Salz, wenn man wie im Vorhergehenden verfährt, auf 3 Th. Quecksilber aber nur 6 Th. Salpetersäure von 1,20 anwendet, nach geschehener Lösung und vollständiger Oxydation 3 Th. heisses Wasser zufügt und das Ganze an einen kalten Ort hinstellt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge enthält normales Salz und giebt mit Wasser einen reichlichen Niederschlag von gelbem basischen Salz. — Man erkennt das salpetersaure Quecksilberoxyd in fester und flüssiger Form als solches leicht an den die Quecksilberoxydsalze im Allgemeinen charakterisirenden Reactionen (S. 680), und in Betreff der Salpetersäure an den gelbrothen Dämpfen beim Eintrocknen und Erhitzen auf Platinblech. Krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxyd. Erkennung.

Dem S. 667 beschriebenen Brugnatelli'schen Knallsilber entspricht ein Knallquecksilber (Howard'sches Knallquecksilber, knallsaures Quecksilberoxyd oder quecksilber-knallsaures Quecksilberoxyd = $HgO (HgN, C^4NO^3)$, welches bei der Fabrikation der Zündhütchen eine grossartige Anwendung gefunden hat, und zu dessen Darstellung neuerdings von Liebig ein neues, sehr practisches Verfahren mitgetheilt worden ist (Ann. d. Ch. u. Pharmac., Bd. 95, S. 284). Knallquecksilber.

c) Quecksilberoxydul.

$Hg^2O = 208.$

(*Oxydum hydrargyrosum.*)

§ 457. Das Quecksilberoxydul bildet sich nur auf nassem Wege durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefel-

Quecksilberoxydul.

säure auf überschüssiges Quecksilber in mässiger Wärme. Das Product ist ein Quecksilberoxydulsalz, woraus säurefreie Alkalien das Quecksilberoxydul abscheiden. Dieses ist aber ein sehr unbeständiger und als Arzneimittel sehr unzuverlässiger Körper, indem es im Laufe der Zeit theilweise sich zersetzt in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber. Mit Recht findet sich daher das sogenannte *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum* in den neueren Pharmakopöen nicht mehr vor. Das noch officinelle *Hydrargyrum oxydulatum nigrum* oder *Mercurius solubilis Hahnemanni* ist ein salpetersäurehaltiges Präparat, welches gleichzeitig auch Ammoniak oder Quecksilberamidür enthält. Man bereitet es am zweckmässigsten folgendermaassen:

Hahnemann's Quecksilberoxydul.

Man vermischt in einem passenden Präcipitirglase 1 Th. geistigen ätzenden Salmiakgeist mit 12 Th. höchst rectificirtem Weingeist und setzt zu dieser Mischung unter Umschütteln oder Umrühren mit einem Glasstabe soviel oxydfreie salpetersaure Quecksilberoxydullösung (vgl. § 458) zu, dass die Flüssigkeit auf Lackmuspapier schwach sauer reagirt. Man lässt absetzen, was sehr schnell von Statten geht, giesst die überstehende Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn nach Abfluss der geistigen Flüssigkeit einige Male mit destillirtem Wasser aus, breitet dann das Filter über vielfaches graues Fliesspapier aus und lässt den Inhalt bei Ausschluss des Lichtes an einem mässig warmen Orte trocken werden. Es wird etwas mehr betragen, als man Quecksilber in Arbeit genommen. Um die abgegossene und abfilirirte geistige Flüssigkeit zu verwerthen, wird dieselbe zunächst mit etwas Aetzlauge oder auch Kalkmilch neutralisirt und dann destillirt. Das Destillat ist bei der Darstellung von geistigem Salmiakgeiste, ebenso auch bei der Darstellung von Opodeldok vollkommen gut verwendbar. — Wenn, anstatt wie im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, zu verfahren, nach der gewöhnlichen Weise verfahren, d. h. der wässerige Salmiakgeist in die verdünnte Quecksilberoxydullösung eingetragen wird, so ist nicht allein die Ausbeute eine viel geringere, sondern es geschieht auch sehr leicht, ganz besonders, wenn die Quecksilberoxydulflüssigkeit viel freie Salpetersäure enthält, dass das Präparat nicht schwarz, vielmehr grau ausfällt. Diess aber rührt von der Einmengung einer eigenthümlichen weissen ammoniakalischen Quecksilberoxydverbindung ($3HgO, NO^5 + NH^3$) her, deren Bildung unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber durch Reaction des entstandenen salpetersauren Ammoniumoxyds auf den quecksilberoxydulhaltigen Niederschlag oder auf das noch in der Flüssigkeit vorhandene Quecksilberoxydulsalz veranlasst wird. Eine verdünnte spirituöse Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxyd übt eine solche Reaction nicht aus, daher der Vorzug der geistigen Ammoniakflüssigkeit.

Das in vorhergehender Weise gewonnene Präparat ist ein schweres, sehr zartes, glanzloses, schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen auf Platinblech zunächst weiss, dann dunkelbraun wird und endlich ganz verschwindet; in einem Probircylinder erhitzt, giebt es Feuchtigkeit, rothe, salpetrigsaure Dämpfe, dann metallisches Quecksilber und ein gelbrothes Sublimat von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd aus. Ueber seine rationelle Zusammensetzung walten verschiedene Ansichten ob. Es kann dreifach-basisches salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak verbunden ($= 3 Hg^2O, NO^5 + NH^3$), oder eine Verbindung von wasserhaltigem zweifach-basischen salpetersauren Quecksilberoxydul mit Quecksilberamidür ($2 Hg^2O, HONO^5 + Hg^2Ad$) sein. Für letztere Ansicht spricht allerdings der Umstand, dass es mit Kalilauge gekocht nur sehr schwierig Ammoniak entwickelt, leichter dagegen, wenn es mit Kalihydrat oder Natronkalk erhitzt wird. In beiden Fällen beträgt der Quecksilbergehalt $86 \frac{1}{3}$ %. Hahnemann's Quecksilberoxydul.

Das Hahnemann'sche Quecksilber ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Kalte verdünnte Essigsäure nimmt nur wenig davon auf, beim Erwärmen verschwindet die schwarze Farbe und es löst sich endlich bei grossem Ueberschuss an Säure mit Zurücklassung von metallischem Quecksilber auf; die Lösung lässt beim Erkalten viel farblose, nadelförmige Krystalle von ammoniakalischem salpetersauren Quecksilberoxyd und essigsaurem Quecksilberoxydul fallen. Sehr stark verdünnte Salzsäure nimmt wenig Quecksilberoxyd daraus auf; kalte unverdünnte Salzsäure verwandelt es in weisses Quecksilberchlorür, welches durch beigemengtes metallisches Quecksilber etwas grau gefärbt erscheint; kochende Salzsäure in grossem Uebermaass angewandt, löst es vollständig auf, ebenso Salpetersäure. — *Mercurius cinereus Blackii* nannte man ehemals den mittelst kohlensauren Ammoniumoxyds in salpetersaurer Quecksilberoxydullösung erzeugten Niederschlag, welcher nicht schwarz, sondern hellgrau erscheint, auch mit Säuren aufbraust.

Man erkennt das Hahnemann'sche Quecksilberoxydul als solches am äussern Ansehen und an den Erscheinungen, welche es, wie im Vorhergehenden angegeben, beim Erhitzen auf Platinblech und in einem Probircylinder theils für sich allein, theils mit einem Zusatz von Kalihydrat oder Natronkalk darbietet. Die Güte ergiebt sich aus der rein schwarzen Farbe und der vollständigen Verflüchtigbarkeit. Beigemengtes schwarzes Schwefelquecksilber würde sich schon beim Erhitzen auf Platinblech durch die sich entwickelnde schwefelige Säure, noch viel sicherer aber an der Bildung von Schwefelsäure zu erkennen geben, wenn es mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gekocht und die verdünnte Lösung dann mit aufgelöstem Chlorbaryum geprüft wird. Dessen Erkennung und Prüfung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

d) Quecksilberoxydul und Salpetersäure.

§ 458. Man übergiesst in einer Porcellanschaale mit flachem Boden oder bei kleinen Mengen in einem Digerirkolben mit flachem Boden 6 Th. reines Quecksilber mit 4 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., setzt das Gefäss durch 24 Stunden bei Seite, stellt es, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, in heisses Wasser und bewirkt durch öfteres Umschütteln die Auflösung der abgeschiedenen Krystalle. Sobald diess geschehen, wird das Gefäss abermals durch 24 Stunden an einem kalten Orte bei Seite gestellt. Man giesst hierauf das Ganze in einen Trichter, dessen Ausflussrohr zuvor durch einige grobe Glasstücke lose verschlossen worden ist, lässt das überschüssige Quecksilber und die Flüssigkeit abfliessen, und wäscht das in dem Trichter zurückgebliebene Salz durch zweimaliges Aufgiessen von etwas Wasser, dem eine geringe Menge Salpetersäure zugesetzt worden, ab. — Die abgeflossene Flüssigkeit, welche ausser salpetersaurem Quecksilberoxydul auch noch etwas Quecksilberoxyd in Auflösung enthält, kann entweder durch Ausfällung mittelst Kochsalzlösung auf Quecksilberchlorür verarbeitet, oder durch weiter fortgesetztes Eindampfen zunächst in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt und dieses dann zur Bereitung von Quecksilberoxyd benutzt werden.

Die gewonnenen Krystalle lässt man durch Ausbreiten auf eine unglasirte Thonplatte oder einen Dachziegel trocken werden. Ihre Zusammetzung entspricht den Verhältnissen $Hg^2ONO^5 2HO = 280$; es ist somit normales wasserhaltiges salpetersaures Quecksilberoxydul, worin in 100 Th. 74,3 Quecksilberoxydul, 19,3 Salpetersäure und 6,4 Wasser enthalten sind. Es ist in wenig Wasser, besonders in der Wärme, löslich; durch vieles Wasser wird es zersetzt und ein gelbes basisches Salz abgeschieden, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $2Hg^2O, NO^5 + HO$ entspricht. Will man daher eine verdünnte Lösung des Salzes in Wasser haben, so muss letzterem etwas freie Säure zugegeben werden, etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ von der darin enthaltenen Menge, oder, wie auch die preuss. Pharmakopöe vorschreibt, auf 1 Unze des Salzes 70 Gr. Säure von 1,20 spec. Gew. Eine in dieser Weise bereitete und bis zu dem spec. Gewichte von 1,100 verdünnte Lösung ist unter dem Namen *Liquor Hydrargyri (oxydulati) nitrici* (deren Aequivalent sehr nahe = 2700) officinell und im Wesentlichen mit dem ehemals unter dem Namen *Mercurius nitrosus liquidus frigide paratus* oder auch *Liquor Bellostii* üblichen Mittel identisch. Der Gehalt an Quecksilberoxydul beträgt sehr nahe $\frac{1}{3}$.

Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati.

Man erkennt das salpetersaure Quecksilberoxydul in Lösung rücksichtlich des Quecksilberoxydulgehaltes leicht an den die Quecksilberoxydullösung charakterisirenden Reactionen (S. 680)

und in Betreff des Salpetersäuregehaltes beim Verdampfen einer kleinen Probe in einem Porcellanschälchen und Erhitzen des Rückstandes an den sich entwickelnden salpetrigsauren Dämpfen.

§ 459. **Essigsaures Quecksilberoxydul** = $Hg^2O\bar{A}c$ = 259. Diese Verbindung war ehemals unter dem Namen *Hydrargyrum aceticum*, wofür präciser *Hydrargyrum oxydulatum aceticum* geschrieben werden sollte, officinell und wird auf Grund der geringen Löslichkeit derselben am zweckmässigsten durch Wechselzersetzung von essigsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitet. Man löst zu diesem Behufe 1 ½ Th. krystallisirtes salzsäurefreies essigsaures Natron in der 6fachen Menge destillirten Wassers auf, filtrirt die Auflösung, erhitzt sie fast bis zum Sieden, fügt dann schnell unter Umrühren 20 Th. salpetersaure Quecksilberoxydullösung von 1,10 spec. Gewicht hinzu und stellt das Gemisch zum Erkalten bei Seite. Man sammelt nach 24 Stunden den abgeschiedenen krystallinischen Niederschlag in einem Filter, süsst mit kaltem destillirten Wasser aus, breitet nach Abfluss aller Flüssigkeit das Filter über vielfaches Fliesspapier aus und lässt den Inhalt bei mässiger Wärme und Abschluss des Lichtes trocken werden. — Das in der Flüssigkeit zurückgebliebene Quecksilberoxydul kann mittelst Kochsalzlösung im Zustande von Quecksilberchlorür vollends ausgefällt werden. — Der vorgeschriebene Ueberschuss an essigsaurem Natron hat zum Zwecke, die Bildung von basischem salpetersauren Quecksilberoxydul zu verhindern und auch die nachtheilige Wirkung der freien Salpetersäure, welche das Aufgelöstbleiben einer grösseren Menge des Salzes bewirken würde, zu beseitigen. Das essigsaure Natron darf kein Chlornatrium enthalten, weil sonst dem essigsauren Quecksilberoxydul Quecksilberchlorür sich beimengen würde. Um in Ermangelung solchen vollkommen reinen Salzes doch ein von Quecksilberchlorür freies Präparat zu erhalten, muss man die Auflösung des essigsauren Natrons zunächst mit einem geringen Theile, etwa dem 24sten Theil, von der Quecksilberoxydullösung versetzen, damit tüchtig umschütteln, dann filtriren und zu dem Filtrate nun das Uebrige von der Quecksilberoxydullösung zumischen. **Essigsaures Quecksilberoxydul.**

Das essigsaure Quecksilberoxydul stellt kleine, zarte, biegsame, schwer zerreibliche, weisse, perlartig glänzende Schuppen dar, ist geruchlos, schmeckt widrig metallisch, enthält in 100 Th. 80,30 Quecksilberoxydul, 19,70 Essigsäure. Dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt, wird es grau und an der Luft durch Verlust von Essigsäure allmälig gelblich. Es bedarf über 300 Th. kaltes Wasser zur Auflösung, von kochendem wird es in grösserer Menge aufgenommen, doch erleidet es dabei eine theilweise Zersetzung. In Weingeist und Aether ist es unlöslich. **Dessen Eigenschaften.**

Erkennung und Prüfung des essigsauren Quecksilberoxyduls.

Man erkennt das essigsaure Quecksilberoxydul leicht am äusseren Ansehen und an dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre. Es entwickelt Essigsäuredämpfe und liefert ein Sublimat von Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit bedingt vollständige Löslichkeit in heissem destillirten Essig und vollständige Fällbarkeit durch verdünnte Salzsäure, so dass die vom Niederschlage (Quecksilberchlorür) abfiltrirte Flüssigkeit keinen Quecksilbergehalt mehr zu erkennen giebt.

Phosphorsaures und weinsaures Quecksilberoxydul.

§ 460. In ähnlicher Weise wie das essigsaure Quecksilberoxydul, d. h. ebenfalls durch Wechselzersetzung, wird das phosphorsaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum phosphoricum* $= 3\,Hg^2O, PO^5$) und das weinsaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum tartaricum* $= 2\,Hg^2O, C^8H^4O^{10}$) bereitet. Man wendet zur Darstellung des ersteren auf 12 Th. salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit 1 Th. in Wasser gelöstes officinelles phosphorsaures Natron, zur Darstellung des zweiten auf 25 Th. salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit 1 Th. durch kohlensaures Natron neutralisirte Weinsäure an. Beide Präparate müssen, wenn vollkommen frei von Oxyd, mit verdünnter Salzsäure digerirt, eine nach dem Abfiltriren quecksilberfreie Flüssigkeit liefern.

2. Quecksilber und Chlor.

Quecksilber geht mit Chlor zwei den beiden Oxyden entsprechende Verbindungen ein, nämlich: Quecksilberchlorid (*Chloretum hydrargyricum* $= HgCl$) und Quecksilberchlorür (*Chloretum hydrargyrosum* $= Hg^2Cl$), welche beide zu den geschätztesten Quecksilbermitteln gehören.

a) Quecksilberchlorid.

$HgCl = 135,5.$

(*Chloretum hydrargyricum, Hydrargyrum chloratum corrosivum, Hydrargyrum bichloratum corrosivum Ph. Bor. et Austr., Mercurius corrosivus, Sublimatum corrosivum.*)

Quecksilberchlorid.

§ 461. Das Quecksilberchlorid wurde ehemals ausschliesslich auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnen, daher auch die üblichen Namen: Aetzsublimat, ätzendes Quecksilbersublimat, auch Sublimat schlechthin. Zu diesem Behufe nun wird schwefelsaures Quecksilberoxyd bereitet, durch Erhitzen von metallischem Quecksilber mit etwas mehr als 2 Aeq. conc. Schwefelsäure (auf 5 Gewichtstheile Quecksilber 6 Gewichtstheile conc. Schwefelsäure), bis eine herausgenommene kleine Probe von der trockenen Masse in verdünnter Salzsäure ohne Trübung sich löst. Der Vorgang bei diesem Processe lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$Hg + 2\,HO\,SO^3 = HgO\,SO^3 + SO^2 + HO.$$

Ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist nothwendig, weil während der Erhitzung ein Theil derselben unverändert entweicht. Den dadurch bedingten Unsicherheiten kann man aber leicht entgehen, indem man auf 1 Aequiv. Quecksilber nur 1 Aequiv. Schwefelsäure, dagegen aber gleichzeitig $^1/_3$ Aequiv. Salpetersäure anwendet. Die Oxydation des Quecksilbers geht hier auf Kosten der Salpetersäure vor sich, und die Bildung des schwefelsauren Quecksilberoxydes geht bei einer Temperatur vor sich, wo noch keine Schwefelsäure verdunsten kann. Das gewonnene schwefelsaure Quecksilberoxyd wird dann mit trockenem Chlornatrium gemengt und das Gemenge in passenden Glasgefässen der Sublimation unterworfen, wobei durch Wechselzersetzung schwefelsaures Natriumoxyd und Quecksilberchlorid entstehen, nämlich: Bereitung des Quecksilberchlorids auf trockenem Wege,

$$HgOSO^3 + NaCl = NaOSO^3 + HgCl.$$

Das erstere bleibt am Boden des Erhitzungsgefässes zurück, während das letztere sich verflüchtigt und in dem kälteren Theile des Apparats sich condensirt.

Für pharmaceutische Laboratorien ist diese Bereitungsweise nicht geeignet. Man stellt hier das Quecksilberchlorid am zweckmässigsten auf nassem Wege durch Krystallisation dar und erhält es hierdurch sogleich in einer für die Dispensation höchst bequemen Form. Zu diesem Zwecke wägt man in einer Porcellanmensur von passender Grösse 15 Th. reine Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. ab, fügt dazu doppelt so viel reines Wasser, stellt die Mensur in das Sandbad, erhitzt bis nahe zum Sieden und trägt dann $10\,^1/_2$ Th. mit Wasser zu einem dünnen Breie zerriebenes Quecksilberoxyd allmälig ein. Das Oxyd wird sehr schnell gelöst ($HgO + HCl + Aq. = HO + HgCl + Aq.$). Man nimmt die Mensur vom Feuer, giesst oder filtrirt behutsam in eine zweite Mensur ab und stellt zum Erkalten bei Seite. Nach 24 Stunden giesst man die Flüssigkeit von den entstandenen Krystallen ab und in die erstere Mensur zurück, fügt dazu von Neuem 10 Th. Salzsäure zu, erwärmt, trägt in ähnlicher Weise 7 Th. Quecksilberoxyd ein, verfährt dann wie im Vorhergehenden und fährt so fort, bis die zur Verarbeitung bestimmte Menge Quecksilberoxyd consumirt ist. Die Krystalle werden nach jedesmaliger Krystallisation in einem Verdrängungstrichter, dessen Ausflussöffnung lose verschlossen worden, gesammelt, zuletzt mit einer sehr geringen Menge kalten destillirten Wassers übergossen und nach dem Abfluss aller Flüssigkeit auf vielfaches weisses Fliesspapier ausgeschüttet, darüber ausgebreitet und getrocknet. Die Mutterlauge wird entweder durch Abdampfen concentrirt und von Neuem krystallisiren gelassen, oder, was vorzuziehen ist, man verarbeitet sie unmittelbar zu weissem Präcipitat durch Fällung mit Salmiakgeist (vgl. § 462). auf nassem Wege.

Nomenclatur des Quecksilberchlorids.

Das auf die eine und die andere Weise gewonnene Quecksilberchlorid ist wasserleer, enthält in 100 Th. 73,8 Quecksilber und 26,2 Chlor, wurde daher mit Unrecht ehemals salzsaures Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum muriaticum*) genannt. Die Bezeichnung *bichloratum* der preuss. Pharmakopöe bezieht sich darauf, dass in 1 Aequiv. desselben zwar 1 Aequiv., aber 1 Doppelvolum Chlor enthalten ist, was zuweilen auch durch Ꞓl oder Cl^2 ausgedrückt wird. Der viel allgemeiner üblichen Bezeichnung HgCl, wo unter Cl ein Aeq. Chlor = 35,5 verstanden wird, entsprechend, müsste es *Hydrargyrum monochloratum*, d. h. Einfach-Chlorquecksilber, das Quecksilberchlorür dagegen *Hydrargyrum hemichloratum*, d. h. Halbchlorquecksilber, genannt werden. Das Beiwort *corrosivum* bezieht sich auf seine ätzende, das lebende organische Gewebe zerstörende Wirkung, wenn es in concentrirter Form in den lebenden Organismus gebracht wird, im Gegensatze zu dem solche Wirkung nicht hervorbringenden Quecksilberchlorür, und sollte, um jede mögliche Verwechselung zu hindern, bei arzneilichen Präscriptionen nie fortgelassen werden.

Dessen Eigenschaften.

Das durch Sublimation gewonnene Quecksilberchlorid kommt mehrentheils in Bruchstücken von schüsselförmigen, undurchsichtigen, weissen Massen vor, welche, mit einem harten Körper geritzt, einen mattweissen Strich zeigen und einen grobkörnigen Bruch darbieten. Das auf nassem Wege durch Krystallisation dargestellte Präparat bildet kleine, farblose, platte, vierseitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen (2- und 2gliedrig). Erhitzt, schmilzt es, kocht und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen. Es bedarf bei 0° 16 Th., bei 20° 12 Th., bei 80° 4 Th., bei 100° 2 Th. Wasser zur Lösung. Noch viel reichlicher ist es in Weingeist und Aether löslich, indem es von kaltem Weingeist nur $2\frac{1}{3}$, von siedendem $1\frac{1}{6}$ Th., vom Aether nur 3 Th. zur Lösung bedarf. Wird die wässerige Lösung mit Aether geschüttelt, so geht das Quecksilber zum grossen Theil in den Aether über. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier. Chloralkalimetalle, z. B. Kochsalz, heben die Reaction auf, indem neutrale Chlorosalze entstehen (vgl. unten); es wird daher auch bei Gegenwart solcher Chloralkalimetalle vom kalten Wasser in grösserer Menge gelöst, als von blossem Wasser. Wird die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids dem Lichte ausgesetzt, so erleidet ersteres allmälig eine Zersetzung, es wird Sauerstoffgas entbunden, Chlorwasserstoff erzeugt und Quecksilberchlorür fällt nieder. Noch viel stärker tritt diese Zersetzung ein, wenn gleichzeitig organische Substanzen vorhanden sind. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure und Chloralkalimetallen wird die Zersetzung entweder vollständig verhindert oder doch sehr verlangsamt.

Gegen viele Reagentien verhält sich die Quecksilberchloridlösung der Quecksilberoxydlösung ähnlich, so gegen kaustische

und kohlensaure Alkalien, gegen Iodkalium, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und metallisches Kupfer; gegen andere aber verschieden, so gegen phosphorsaure, kleesaure und schwefelsaure Alkalien, welche die Quecksilberchloridlösung ungetrübt lassen. Schwefelige Säure fällt daraus Quecksilberchlorür nieder, besonders in der Wärme. Der Niederschlag ist krystallinisch. Eiweiss ruft in Quecksilberchloridlösung einen reichlichen käsigen Niederschlag hervor, daher auch die Anwendung des ersteren als Gegenmittel bei Vergiftungen mit diesem starken Metallgifte; hydratisches Schwefeleisen, mit Magnesia gemengt, ist aber, wenn es ebenso schnell zur Hand sein kann, jedenfalls noch wirksamer, indem dadurch das Quecksilberchlorid sogleich in unschädliches Schwefelquecksilber verwandelt wird. **Verhalten der Quecksilberchlorids gegen Reagentien.**

Das Quecksilberchlorid geht mit anderen Chlorverbindungen mannigfache krystallisirbare Verbindungen ein, so liefert es mit Chlorwasserstoff die Verbindung $2\,HCl, HgCl$. Mit den Chloralkalimetallen vereinigt es sich zu sogenannten Chlorosalzen, worin das Chloralkalimetall gleichsam die Base, das Quecksilberchlorid die Säure darstellt. Das sogenannte A l e m b r o t h s a l z (Salz der Weisheit) ist z. B. eine derartige Verbindung, aus je 1 Aequiv. Quecksilberchlorid, Chlorammonium und Wasser bestehend $= Am\,Cl, HgCl + HO$. Es vereinigt sich auch mit Quecksilberoxyd, und zwar in mehreren Verhältnissen, damit die verschiedenen sogenannten Quecksilberoxychloride oder basischen Chloride erzeugend. Es gehören z. B. dahin die Niederschläge, welche beim Zusammenbringen von Auflösungen von zweifach-kohlensauren Alkalien mit Quecksilberchloridlösung entstehen und im äusseren Ansehen, in gewissen Fällen auch in der Zusammensetzung verschieden sind, je nachdem das alkalische Salz in grösserem oder geringerem Verhältnisse angewandt wird. Daher auch die verschiedenen näheren Bezeichnungen Quecksilberbi-, tri- und tetraoxychlorid oder zweifach-, dreifach- und vierfach-basisches Quecksilberchlorid. Der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn Schwefelwasserstoffgas in zur vollständigen Verwandlung in Schwefelquecksilber unzureichender Menge in Quecksilberchloridlösung geleitet wird, ist schwefelbasisches Quecksilberchlorid $= 2\,HgCl, HgS$. **Quecksilberchloridsalze.** **Basisches Quecksilberchlorid.**

Man erkennt das Quecksilberchlorid als solches auf trocknem Wege an seinem Verhalten beim Erhitzen in einem engen Probircylinder, theils für sich allein, theils mit Natronkalk — für sich allein erhitzt, schmilzt es und giebt ein weisses Sublimat; mit Natronkalk erhitzt, giebt es metallisches Quecksilber; — und auf nassem Wege an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Iodkalium und Silberlösung — die wässerige Lösung röthet Lackmus, Iodkalium bringt darin einen rothen, Silberlösung auch bei grösster Verdünnung einen weissen Niederschlag hervor, welcher durch Salpetersäure nicht aufgelöst wird. — Vom Queck- **Erkennung.**

Unterscheidung des Quecksilberchlorids vom Quecksilberbromid.

silberbromid, welches alle eben erwähnten Erscheinungen in gleicher Weise darbietet, unterscheidet sich das Quecksilberchlorid zunächst darin, dass eine Auflösung desselben in 16 Th. heissen Wassers beim Erkalten nichts absetzt, während das in kaltem Wasser viel weniger lösliche Quecksilberbromid beim Erkalten einer in diesen Verhältnissen bereiteten Lösung zum grössten Theile herauskrystallisirt.

Prüfung auf Reinheit.

Die Reinheit des Quecksilberchlorids ergiebt sich hinreichend aus der vollständigen Löslichkeit in 3 Th. kochendem Wasser und dem Nichtgetrübtwerden dieser Lösung beim Zusatz von höchst rectificirtem Weingeist. Das sublimirte Präparat enthält übrigens fast immer geringe Spuren von Quecksilberchlorür, welche bewirken, dass die Lösung nicht vollkommen wasserklar erscheint.

Verschiedene Bedeutung des Namens: weisses Präcipitat.

§ 462. Weisses Quecksilber-Präcipitat, *Mercurius praecipitatus albus.* Mit diesem Namen sind im Laufe der Zeit zwei von einander sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der arzneilichen Wirkung ganz verschiedene Quecksilberpräparate bezeichnet worden, welche zunächst durch ihr Verhalten gegen Säuren sich unterscheiden. Das eine, in Säuren unlöslich, ist auf nassem Wege bereitetes Quecksilberchlorür (vergl. S. 700), und gehört demnach zu den milden Quecksilbermitteln; das andere ist in Säuren löslich, enthält Quecksilberchlorid als Bestandtheil und gehört somit zu den höchst giftigen Quecksilberpräparaten. Für dieses letztere ist auch gegenwärtig vorzugsweise die obige Benennung üblich, doch ist es, wegen der so ausserordentlich verschiedenen arzneilichen Wirksamkeit, unerlässlich, bei Anfertigung von arzneilichen Präscriptionen, in welchen jene einfache Bezeichnung gebraucht wird, die grösste Vorsicht zu beobachten, und in solchem Falle das letztere Präparat nur dann zu dispensiren, wenn es allein um äussere Anwendung sich handelt. — Vom löslichen weissen Präcipitat giebt es aber ebenfalls wieder zwei Arten, welche jedoch in der Arzneikunde zu gleichen Zwecken ohne Unterschied gebraucht werden. Sie werden in Betreff ihres verschiedenen Verhaltens in der Wärme zunächst durch die Namen nicht schmelzbares und schmelzbares weisses Präcipitat unterschieden.

Nichtschmelzbares lösliches weisses Präcipitat.

Das nicht schmelzbare weisse Präcipitat (*Hydrargyrum amidato-bichloratum Ph. Bor., Hydrargyrum bichloratum ammoniatum Ph. Austr.*) wird bereitet, indem man zu einer erkalteten und filtrirten Auflösung von Quecksilberchlorid in 20 — 24 Th. destillirten Wassers unter stetem Umrühren so lange Aetzammoniakflüssigkeit zufügt, bis das Ammoniak etwas vorwaltet, d. h. bis ein in die Flüssigkeit getauchter Streifen gerötheten Lackmuspapiers dadurch gebläuet wird. Auf 8 Theile Quecksilberchlorid werden sehr nahe 12 Th. Aetzammoniakflüs-

sigkeit von 0,960 spec. Gew. erforderlich sein. Man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst oder zieht die überstehende Flüssigkeit, welche Chlorammonium in Auflösung enthält, mittelst einer heberförmig gebogenen Glasröhre ab, bringt dann den Niederschlag auf ein doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand, zwischen welchen beiden ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist, lässt gut abtropfen, giesst dann von Neuem etwas destillirtes Wasser, zu welchem etwas Salmiakgeist zugesetzt worden, auf, lässt wieder abtropfen und wiederholt dieses noch 2—3 Mal. Den auf diese Weise gut ausgesüssten und abgetropften Niederschlag bringt man nun auf unglasirte Thonplatten und stellt diese, gegen Staub wohl geschützt, an einem mässig warmen Orte zum vollständigen Austrocknen hin. — Der ausgetrocknete Niederschlag wird dem Gewichte nach etwas weniger betragen, als man Quecksilberchlorid in Arbeit genommen, und zwar von 8 Th. des letzteren gegen 7 ½ Th.

Nicht-schmelzbares lösliches weisses Präcipitat.

Das Präparat ist blendend weiss, verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt vollständig, ohne vorher zu schmelzen, und enthält, wie, nach vollständiger Austrocknung, aus seinem Verhalten in einem Strome darübergeleiteten trocknen Wasserstoffgases hervorgeht, keinen Sauerstoff in seiner Zusammensetzung. Diese letztere entspricht, wie zuerst Kane nachgewiesen und Ullgren bestätigt hat, der empirischen Formel Hg^2ClNH^2, welche für die procentische Zusammensetzung 79,5 Quecksilber, 14,1 Chlor, 5,6 Stickstoff und 0,8 Wasserstoff ergiebt. Darüber aber, wie diese Elemente zunächst näher mit einander verbunden, sind die Ansichten verschieden, doch stimmen sie darin überein, und es steht auch mit der Leichtlöslichkeit des Präparates in Säuren, sogar in Essigsäure, im Einklang, dass das Chlor darin ganz oder zum Theil im Zustande von Quecksilberchlorid und nicht als Quecksilberchlorür enthalten sei. Die preussische Pharmakopöe, welche, wie oben erwähnt, dass Präparat *Hydrargyrum amidato-bichloratum* nennt, betrachtet es demgemäss nach dem Vorgange von Kane als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amidquecksilber (Quecksilberamidid), entsprechend der rationellen Formel $HgCl + HgNH^2$ oder $HgCl, \dot{Hg}Ad$. Der Vorgang bei der obigen Bereitungsweise des Präparates würde demnach folgender Gleichung entsprechen:

Dessen Zusammensetzung

$$2HgCl + 2NH^3 + Aq. = HgCl, HgNH^2 + NH^4Cl + Aq.$$

kann auf verschiedene Weise ausgedrückt werden.

Die eine Hälfte des Chlors des angewandten Quecksilberchlorids findet sich also im Präcipitate, die andere Hälfte in der Flüssigkeit als Chlorammonium oder Salmiak.

Andere rationelle Formeln sind:

a) $HgCl + \overset{H^2}{\underset{Hg}{}}N$, d. h. Quecksilberchlorid mit Ammoniak, in welchem letzteren 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber vertreten wird (R. Wagner)

Verschiedene Ausdrucksweise für die Zusammensetzung des weissen Präcipitats.

b) $HgCl, NH^4Cl + Hg^3N$, d. h. eine Verbindung von Alembrothsalz mit Stickstoffquecksilber (Rammelsberg).

c) $\left.\begin{matrix} H^2 \\ Hg^2 \end{matrix}\right\} N \Big\} Cl$, d. h. Chlorammonium, worin im Ammonium 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aequiv. Quecksilber vertreten sind, also Dimercurammoniumchlorid (Hoffmann).

Dessen Verhalten in der Wärme;

Beim Erhitzen wird das in Rede stehende weisse Präcipitat zersetzt. Geschieht die Erhitzung in einem engen Probircylinder und etwas rasch, so entweicht ein Gemeng aus Ammoniakgas und Stickgas, und im kälteren Theile des Cylinders lagert sich Quecksilberchlorür ab, welches meistens durch die nachträgliche Wirkung des Ammoniaks etwas grau gefärbt ist. Wird die Erhitzung sehr allmälig in einer Retorte vorgenommen, so sind, wie zuerst Mitscherlich gezeigt, die Erscheinungen anderer Art: es entweicht zuerst nur Ammoniak, später gleichzeitig Ammoniak und Zweifach-Quecksilberchloridammoniak ($2HgCl, NH^3$ oder $\begin{matrix} H^3 \\ Hg \end{matrix} NCl$ + HgCl, d. h. Monomercurammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid), welches durch seine Schmelzbarkeit leicht vom Quecksilberchlorür zu unterscheiden ist, und es bleibt in der Retorte ein rother Körper zurück, welcher bei stärkerem Erhitzen in Quecksilberchlorür, metallisches Quecksilber und Stickgas zerfällt, und eine Verbindung ist von Quecksilberchlorid mit Stickstoffquecksilber = $2HgCl, NHg^3$. Das nicht schmelzbare weisse Präcipitat könnte somit auch betrachtet werden als eine ammoniakhaltige Verbindung von Quecksilberchloridammoniak mit Quecksilberchlorid-Quecksilberstickstoff = $NH^3(HgCl, NH^3 + 2HgCl, NHg^3)$, welche Formel den Vorzug für sich hat, dass deren Componente alle in isolirter Form bekannt sind. Mit dieser Zusammensetzungsweise in gutem Einklange steht auch das Verhalten des weissen Präcipitats zu Wasser, Iod-, Chlor-, Schwefel- und Sauerstoffalkalimetallen. Kaltes Wasser nämlich löst vom weissen Präcipitat nichts auf, wird es aber damit gekocht, so wird es gelb, während gleichzeitig Ammoniak entweicht und das Wasser Chlorammonium aufnimmt. Es wird also hierbei das Quecksilberchloridammoniak unter Theilnahme von Wasser zersetzt und Quecksilberoxyd erzeugt, welches mit Quecksilberchlorid-Quecksilberstickstoff verbunden den gelben Körper constituirt. Iodkalium unter gleichen Verhältnissen giebt Iodquecksilber, Chlorkalium, Ammoniak und Kaliumoxyd. Chlorkalium giebt Ammoniak, Kaliumquecksilberchlorid und bei anhaltendem Kochen einen gelben Rückstand. Schwefelbaryum giebt Ammoniak, Chlorbaryum und Schwefelquecksilber. Kali giebt Ammoniak, Chlorkalium und Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid-Quecksilberstickstoff verbunden.

gegen Wasser u. s. w.

Das schmelzbare weisse Quecksilberpräcipitat, oder *Hydrargyrum ammoniato - muriaticum* der älteren Pharmakopöen, wird gewonnen, indem man zu einer Auflösung von gleichen Gewichtstheilen Quecksilberchlorid und Chlorammonium unter Umrühren so lange aufgelöstes kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali zufügt, als noch eine Fällung stattfindet. Der Niederschlag, auf gleiche Weise wie der vorhergehende gesammelt, erfordert, um das gebildete Chlornatrium und das grosse Uebermaass an Chlorammonium zu entfernen, ein längeres Aussüssen, und ist dadurch mehr oder minder grossen Veränderungen in Betreff seiner Zusammensetzung unterworfen. Dadurch, dass man anstatt des kohlensauren fixen Alkali's kohlensaures Ammoniak als Fällungsmittel anwendet, wird dieser Uebelstand zwar zum Theil beseitigt, jedoch auch auf diese Weise keinesfalls ein constantes Product erzielt, wie aus den Untersuchungen von Krug hervorgeht. Um ein Präparat von gleichbleibender Beschaffenheit zu erlangen, ist demnach das neuere Verfahren dem älteren jedenfalls vorzuziehen, ausserdem ist dasselbe auch ökonomischer und einfacher in der Ausführung. Das schmelzbare weisse Präcipitat ist übrigens ärmer an Quecksilber und reicher an Chlor, als das nicht schmelzbare, auch ist ein Theil des Quecksilbers darin als Oxyd, und zwar höchst wahrscheinlich als halbbasisches Quecksilberchlorid (2 HgCl, HgO), enthalten, auch scheint die Schmelzbarkeit durch einen Gehalt an Chlorammonium, welches in der Hitze die Bildung von Alembrothsalz veranlasst, bedingt zu sein. In einem mittelst kohlensauren Ammoniaks erzeugten Präparate habe ich in 100 Th. 69,474 Quecksilber, 24,2999 Chlor, 3,929 Ammoniak und 2,2971 Wasserbestandtheile gefunden, was der empirischen Formel $2\,HgCl, HgO + NH^4Cl$ entspricht. Schmelzbares weisses Präcipitats.

§ 463. Man erkennt das lösliche weisse Quecksilberpräcipitat als solches und in Betreff seiner Reinheit an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech — es verdampft ohne Rückstand, und gegen verdünnte Salzsäure — es wird leicht und vollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche gegen blankes Kupfer, Schwefelwasserstoff und Iodkalium sich genau wie eine Quecksilberchloridlösung verhält, mit Kali aber einen weissen Niederschlag erzeugt. Erkennung des löslichen weissen Präcipitats überhaupt.

b) Quecksilberchlorür.

$Hg^2Cl = 235,5$

(*Chloretum hydrargyrosum, Hydrargyrum chloratum mite, Mercurius dulcis, Calomel. Panacea mercurialis, Panchymagogum mercuriale s. minerale, Aquila coelestis s. alba, Filius Majae, Manna Metallorum, Leo mitigatus.*)

§ 464. Das Quecksilberchlorür, gewöhnlich Calomel, auch versüsstes Quecksilbersublimat genannt, kann ebenfalls sowohl auf trockenem (Sublimation), als auch auf nassem Quecksilberchlorür.

Quecksilberchlorür oder Calomel.

Wege (Präcipitation) bereitet werden, doch wird in der Arzneikunde dem ersteren der Vorzug gegeben. Bei gleicher Reinheit herrscht übrigens in chemischer Beziehung zwischen den beiden Präparaten nicht die geringste Verschiedenheit ob, und wenn rücksichtlich der arzneilichen Wirksamkeit eine solche wirklich beobachtet worden ist, so hatte sie gewiss nur in dem verschiedenen Grade der mechanischen Zertheilung ihren Grund, welche bei dem durch Sublimation gewonnenen Präparat nicht so leicht und in so hohem Grade und von so stetiger Gleichmässigkeit erzielt werden kann, als bei dem auf nassem Wege durch Wechselzersetzung dargestellten Producte. — Diese beiden Bereitungsweisen sind nun folgende:

Dessen Bereitung durch Sublimation.

a) Auf trockenen Wege: Vier Theile Quecksilberchlorid werden in einem Porcellanmörser von passender Grösse mit derjenigen Vorsicht, welche die Handhabung eines so giftigen Körpers erfordert, zu Pulver zerrieben, darauf drei Theile reines Quecksilber zugefügt und das Ganze so lange verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können. Um hierbei das gefahrbringende Stauben zu verhüten, und andererseits auch die Wechselwirkung zu erleichtern, ist es gut, die Masse von Zeit zu Zeit mit höchst rectificirtem Weingeist anzufeuchten. Sobald der eben bemerkte Zeitpunkt eingetreten ist, schüttet man die Mischung in eine möglichst flache Porcellanschaale, breitet sie möglichst gleichmässig aus, bedeckt die Schaale mit einem Porcellanteller, setzt sie in ein Sandbad und erhitzt allmälig stärker, bis alle Feuchtigkeit entwichen und die graue Farbe der Mischung durch die ganze Masse hindurch in eine hellgelbe übergegangen ist, was darauf hinweist, dass das Quecksilber vom Quecksilberchlorid chemisch aufgenommen und letzteres dadurch in Quecksilberchlorür übergegangen ist, nämlich:

$$\overset{135,5}{\widehat{HgCl}} + \overset{100}{Hg} = \overset{235,5}{\widehat{Hg^2Cl}}.$$

Vergleicht man das durch diese Gleichung ausgedrückte Verhältniss von 135,5 : 100 mit dem obigen von 4 : 3, so ergiebt sich bei letzterem allerdings ein kleiner Ueberschuss an Quecksilber, denn 135,5 : 100 = 4 : 2,952. Dieser geringe Ueberschuss ist ohne allen Nachtheil, denn er wird bei der soeben angegebenen, der Sublimation vorangehenden Erhitzung verflüchtigt und sichert ausserdem vor zurückbleibendem unveränderten Chlorid. Das in der vorhergehenden Weise erzeugte Quecksilberchlorür wird nun in eine Retorte von grünem Glase und passender Grösse, deren Hals bis auf 8 — 10 Zoll von der Biegung abgesprengt worden, gefüllt, die Retorte selbst in einer nicht allzuweiten Kapelle mit Sand umgeben, und zwar so, dass der Sand eine etwa ½ Zoll hohe Schicht unter dem Boden der Retorte bildet und oberhalb bis fast an den Hals der Retorte reicht. Man giebt

nun Feuer unter der Kapelle und steigert dieses allmälig so weit, bis weisse Dämpfe aus der Mündung des horizontal gestellten Retortenhalses, welche mit einem Kreidestöpfel lose verschlossen ist, zu entweichen anfangen. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man behutsam den Sand bis fast zum Niveau des Inhalts und führt mit der Unterhaltung eines starken Feuers fort, bis der Boden der Retorte leer erscheint, was man leicht erkennen kann, wenn man den Sand von zwei entgegengesetzen Seiten etwas hinweggräumt und mit einem brennenden Spahn leuchtet. Man nimmt nun alles Feuer hinweg, lässt die Kapelle etwas abkühlen, hebt nach einiger Zeit die noch sehr heisse Retorte aus dem Sandbade heraus, setzt sie auf einen kleinen Strohkranz und umhüllt den oberen Theil, so weit das Sublimat reicht, mit einem kalten nassen Tuche, wodurch das Glas zerspringt und sich dann leicht vom Sublimat ablösen lässt, oder man stellt sie durch mehrere Tage bei Seite, wo dann die Trennung des Sublimats vom Glase leicht von selbst vor sich geht, in Folge der ungleichen Zusammenziehung des Sublimats und des Glases (Mohr). **Bereitung des Quecksilberchlorürs auf trockenem Wege.**

Das also gewonnene sublimirte Quecksilberchlorür stellt bei zweckmässiger Leitung des Feuers eine durchscheinende, weisse, compacte, strahlig-krystallinische Masse von schüsselförmiger Gestalt dar, welche, mit einem Messer geritzt, einen gelben Strich zeigt, ein spec. Gew. = 7,7 besitzt und, auf Platinblech erhitzt, in weissen Dämpfen sich verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen. Behufs der arzneilichen Verwendung muss es zunächst in das feinste Pulver verwandelt werden. Diess geschieht am zweckmässigsten auf einem Reibstein von hartem Gesteine (Basalt, Grünstein, feinkörniger Granit) mit einem Laufer von gleichem Material und destillirtem Wasser. Das Reiben selbst muss so lange fortgesetzt werden, bis das Präparat zwischen den Fingern durch und durch als unfühlbares Pulver sich darstellt. Die Menge von dem Sublimat, welche auf einmal auf den Reibstein zu nehmen ist, richtet sich natürlich nach der Grösse des letzteren, darf aber jedenfalls 2 Pfund nicht übersteigen. Bei kleinen Mengen und in Ermangelung eines passenden Reibsteins kann man sich auch eines flachen Mörsers von unglasirtem Porcellan bedienen. Reibsteine oder Reibschaalen aus Marmor oder Serpentin sind aber durchaus untauglich. Das gewonnene feine Pulver wird hierauf in einer Porcellanschaale oder Porcellanmensur mit Ausguss mit mehr Wasser angerührt, auf ein zweifaches Filtrum von weissem Fliesspapier gebracht, und nach Abfluss des Wassers, wenn nöthig, durch Aufgiessen von frischem Wasser auf das Sorgfältigste ausgesüsst. Das Abflusswasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser, ebenso durch Silberlösung, nicht die mindeste Trübung erleiden. Endlich nimmt man das Filter nebst Inhalt behutsam aus dem Trichter heraus, breitet es über vielfaches **Dessen Eigenschaften.**

Fliesspapier aus und lässt an einem warmen Orte bei Ausschluss des Lichtes trocken werden.

Angewandte Abänderungen bei der Bereitung des Calomels auf trocknem Wege.

Um das lästige Präpariren zu umgehen, hat man auf verschiedene Weise sich bemüht, das Calomel bei der Sublimation sogleich in Form eines zarten Staubes zu gewinnen, und zu diesem Zwecke die Calomeldämpfe entweder in einem grossen mit kalter Luft angefüllten Raume condensirt, wie bei der Darstellung der sogenannten Schwefelblumen, oder in einen grossen Ballon, worein von der entgegengesetzten Seite Wasserdämpfe einströmen, geleitet, oder endlich in einem eigenthümlich construirten Apparate durch einen Strom kalter Luft abgekühlt. Bei Fabrication im Grossen wird auch die vorgängige Bereitung von Quecksilberchlorid umgangen, indem man unmittelbar auf die Darstellung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd die von Quecksilberchlorür folgen lässt. Das erstere wird nämlich zunächst mit der erforderlichen Menge Quecksilber, dann mit einem Uebermaasse von Kochsalz gemengt und diese Misc..ung der Sublimation unterworfen. Es bleibt schwefelsaures Natron und das im Ueberschuss angewandte Chlornatrium als Rückstand zurück, nämlich:

$$HgOSO^3 + Hg + NaCl = NaOSO^3 + Hg^2Cl.$$

Bereitung des Calomels auf nassem Wege.

b) Auf nassem Wege: Die Bereitung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege durch Fällung einer kalt bereiteten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mittelst einer Auflösung von Kochsalz findet man bereits in Boerhave's *Elementis Chemiae* (*T. II. p.* 421) angegeben, wo das Präparat *Mercurius praecipitatus albus* genannt und von Boerhave zu 5 Gr. *pro dosi* als Abführmittel empfohlen wird, was daher nicht mit dem Präparat verwechselt*) werden darf, welches gegenwärtig fast allgemein diesen Namen führt. Auch Spielmann in seiner *Pharmacopoea universalis* hat das gefällte Quecksilberchlorür unter gleichem Namen mit dem Synonym *Mercurius cosmeticus Suecorum* aufgenommen. — Man verfährt, wie folgt:

Ein Theil Chlornatrium (Kochsalz) wird in der vierfachen Menge destillirten Wassers gelöst, die Lösung in ein geräumiges gläsernes, porcellanenes oder glasirtes irdenes Gefäss filtrirt und in das Filtrat unter fortdauerndem Umrühren 40 Th. salpetersaure Quecksilberoxydullösung von 1,10 spec. Gew. (vgl. S. 688) eingetragen. Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht salpetersaures Natriumoxyd und Quecksilberchlorür ($Hg^2ONO^5 + NaCl = Hg^2Cl + NaONO^5$). Das erstere bleibt nebst der überschüssigen Salpetersäure und dem überschüssigen Kochsalz gelöst, letzteres fällt im Zustande eines blendend weissen, höchst zarten Pulvers nieder. Dadurch, dass man die Quecksilberlösung in die Kochsalzlösung einträgt und diese letztere auch etwas in Ueber-

*) Eine solche Verwechselung begeht z. B. C. H. E. Bischoff in seinem Handbuche der Arzneimittellehre, B. 2, S. 465.

schuss anwendet, wird die Fällung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul verhindert.

Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit bald ab, giesst auf den Bodensatz von Neuem Wasser auf, lässt abermals absetzen u. s. w., und wiederholt dieses noch mehrmals, bis das Aussüsswasser blaues Lackmuspapier nicht ferner mehr röthet. Man sammelt hierauf den Niederschlag in einem doppelten Filter von weissem Fliesspapier, giesst noch einmal Wasser auf, lässt sehr gut abtropfen und den Inhalt endlich an einem warmen Orte vollständig trocken werden.

Eigenschaften des Calomels.

§ 465. Das präparirte Calomel ist ein schweres weisses Pulver mit einem Stich in das Gelbliche, das präcipitirte ist lockerer und rein weiss. Am Lichte wird es grau. Erhitzt, verflüchtigt es sich noch unter der Rothglühhitze, ohne vorher zu schmelzen, und wird dabei in sehr geringer Menge in Metall und Chlorid zersetzt, daher auch die früher üblichen wiederholten Sublimationen behufs der angeblich vollständigeren Versüssung durchaus nutzlos waren. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren unlöslich; anhaltend mit Wasser gekocht, wird es theilweis zersetzt, nimmt eine graue Farbe an, und das Wasser enthält Quecksilberchlorid gelöst. Dieselbe Zersetzung findet in noch reichlicherem Maasse statt, wenn anstatt blossen Wassers Auflösungen von Chloralkalimetallen, besonders Salmiak, genommen werden, indem hier die Zersetzung durch die prädisponirende Anziehung der Chloralkalimetalle zum Quecksilberchlorid begünstigt wird. Durch diese Körper, welche in den thierischen Flüssigkeiten nie fehlen, wird auch in der That die Resorption des Quecksilberchlorürs bei seiner Anwendung als Arzneimittel wesentlich bewirkt.

Verhalten gegen Säuren

Kochend heisse concentrirte Salzsäure verwandelt das Quecksilberchlorür in Chlorid unter Abscheidung von Metall; Salpetersäure löst es unter denselben Verhältnissen mit Entwickelung von Stickoxydgas als Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd auf; concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung, in der Hitze wird schwefelige Säure entwickelt und eine theilweise Verwandlung in Chlorid und Oxydsalz bewirkt. Chlor verwandelt es sehr leicht in Chlorid, ebenso Iod und Brom unter gleichzeitiger Bildung von Iodid und Bromid. Blausäure und blausäurehaltige destillirte Wässer färben das Calomel grau, in Folge der Ausscheidung von Metall und Bildung von Quecksilbercyanid und saurem Quecksilberchlorid.

und Alkalien.

Aetzende fixe Alkalien zersetzen das Quecksilberchlorür und verwandeln es theilweise in schwarzes Oxydul; die vollständige Zersetzung kann aber nur durch ein grosses Uebermaass an Alkali bewirkt werden, wobei das abgeschiedene Oxydul theilweise

Mercurius cinereus Moscati. wieder in Oxyd und Metall zerfällt. Der sogenannte *Mercurius cinereus Moscati* war ein derartiges, durch Behandlung von Calomel mit Aetzkalilauge gwonnenes Quecksilberoxydul. — Aetzammoniakflüssigkeit verwandelt das Calomel in ein schwarzgraues Pulver, dessen Zusammensetzung nach den Analysen von Kane und Ullgren der empirischen Formel Hg^4ClNH^2 oder einer Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür (Hg^2Cl, Hg^2NH^2) entspricht. Dieser Körper war ehemals unter dem Namen *Mercurius cinereus Saunderi* officinell. — Kohlensaure Alkalien wirken den kohlensäurefreien ähnlich, nur schwächer. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, mit Wasser und Calomel in Berührung, sind in der Kälte ohne Wirkung; in der Siedehitze findet eine langsame Zersetzung statt. — Iodkalium in Wasser gelöst, verwandelt es in Quecksilberiodür. Die Zersetzung ist aber, wenn beide Körper zu gleichen Aequivalenten angewandt werden, nur sehr unvollständig. — In einem Gemeng aus Goldschwefel oder Kermes und Calomel (*Pulvis alterans Plumeri*) findet auch bei Abschluss von Feuchtigkeit eine allmälige Wechselzersetzung statt, das Gemeng wird grau, an der Luft feucht durch Bildung von Chlorantimon und Schwefelquecksilber; es wirkt nun heftig brechenerregend. Dieses Pulver darf daher nicht auf längere Zeit vorräthig gehalten werden. Schwarzes Schwefelantimon, ebenso reiner Schwefel, sind ohne Wirkung.

Mercurius cinereus Saunderi.

Erkennung und Prüfung des Calomels. Man erkennt das Calomel als solches leicht an seinem Verhalten beim Erhitzen, gegen Ammoniak, gegen Salzsäure und gegen Natronkalk. Auf Platinblech erhitzt, verdampft es in weissen Dämpfen, ohne vorher zu schmelzen; mit Aetzammoniak übergossen, wird es schwarz, aber nicht gelöst; mit Salzsäure übergossen, wird es weder in der Farbe verändert, noch aufgelöst. In einem engen Probircylinder mit Natronkalk erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Die untadelhafte Beschaffenheit bedingt

a) eine vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech — das auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnene und dann durch Präpariren auf dem Reibsteine fein zertheilte Präparat hinterlässt jedoch immer einen geringen fixen Rückstand, welcher von dem Präparirsteine herrührt; die Menge desselben beträgt aber immer sehr wenig, und man wird leicht einen solchen Rückstand von einer absichtlich beigemischten fixen Substanz unterscheiden können;

b) eine vollkommene Abwesenheit von Quecksilberchlorid, wovon man sich folgendermaassen überzeugt. Man übergiesst in einem passenden Arzneiglase eine Drachme des zu prüfenden Calomels mit einer Unze destillirten Wassers, verkorkt das Glas, schüttelt eine Weile anhaltend, giesst darauf auf ein doppeltes Filter und prüft das Filtrat portionenweise mit Schwefelwasser-

stoffwasser und mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd — bei Abwesenheit von Quecksilberchlorid bleiben beide Reagentien ohne Wirkung, gegenfalls bringt ersteres eine farbige, letzteres eine weisse, durch Salpetersäure nicht verschwindende Trübung hervor; Prüfung des Calomels.

c) vollständige Unlöslichkeit in verdünnter reiner Essigsäure. Man durchsticht das Filter, worauf bei der im Vorhergehenden beschriebenen Prüfung das Quecksilberchlorür zurückgeblieben (wofern nämlich die Prüfung negativ ausgefallen), spült den Inhalt mit destillirtem Essig in dasselbe Glas zurück, schüttelt das Ganze abermals einige Minuten tüchtig unter einander, filtrirt abermals und prüft das Filtrat wie unter *b*. Es darf auch hier keinerlei Reaction eintreten. Hätte dagegen das erste Reagens einen schwarzen, das zweite einen käsig-weissen Niederschlag hervorgebracht, so würden beide Erscheinungen in ihrer Gesammtheit unter solchen Verhältnissen auf lösliches weisses Präcipitat (*Hydrargyrum amidato-bichloratum*) hinweisen;

d) vollständige Abwesenheit von Salpetersäure — man übergiesst in einem passenden Arzneiglase ungefähr 1 Drachme von dem fraglichen Präparate mit einer Mischung aus 1 Unze Wasser und $^1/_4$ Unze salpetersäurefreier Kalilauge, schüttelt eine Zeit lang anhaltend unter einander, filtrirt, süsst das Filter mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat mit reiner verdünnter Schwefelsäure, doch so, dass noch eine geringe alkalische Reaction verbleibt, dampft bis auf etwa $^1/_2$ Unze ein, vermischt in einem Probirkelche mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und fügt dann behutsam reine concentrirte Schwefelsäure hinzu — es darf keine Färbung eintreten.

3. Quecksilber und Iod.

Quecksilber giebt mit Iod mehrere Verbindungen, welche zunächst durch die Farbe unterschieden sind, nämlich grünes, gelbes und rothes Iodquecksilber.

a) Grünes Iodquecksilber oder Quecksilberiodür.

$Hg^2I = 327.$

(*Hydrargyrum iodatum viride*, von der preuss. Pharmakopöe mit Unrecht *Hydrargyrum iodatum flavum* genannt, *Iodetum hydrargyrosum*.)

§ 466. Man kann das Quecksilberiodür zwar durch unmittelbares Zusammenreiben der nach richtigen Verhältnissen abgewogenen Materialien, nämlich 20 Quecksilber auf 12$^3/_4$ Iod, oder durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Quecksilberiodid in dem Verhältnisse von 8 : 18 bereiten. Man gewinnt jedoch auf diese Weise niemals ein reines Präparat, sondern verfährt zu diesem Zwecke am zweckmässigsten folgendermaassen: Quecksilberiodür.

Quecksilberiodür.

Man wägt in einem Setzkolben von passender Grösse 81 Th. salpetersaure Quecksilberoxydullösung von 1,10 spec. Gew. (vgl. S. 688) ab und bereitet andererseits zwei abgesonderte Lösungen von 8 Th. reinem krystallisirten essigsauren Natron in der dreifachen Menge Wassers und von 5 Th. reinem Iodkalium in der 10fachen Wassermenge. Man fügt hierauf die Lösung des essigsauren Salzes zur Lösung des Quecksilberoxyduls, schüttelt wohl um, setzt nun sogleich unter fortdauerndem Umschütteln zu der durch das abgeschiedene essigsaure Quecksilberoxydul fast breiig gewordenen Mischung die Lösung des Iodkaliums langsam hinzu, schüttelt das Gemisch 15—20 Minuten anhaltend unter einander und verdünnt darauf mit vielem Wasser. Die Verwandlung des essigsauren Quecksilberoxyduls in grünes Quecksilberiodür geht sehr schnell vor sich, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird ganz wasserklar. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und wiederholt dieses noch einige Male. Man sammelt endlich den grünen, anscheinend schuppig-krystallinischen Niederschlag in einem Filter, süsst ihn noch einige Male mit reinem Wasser aus, breitet endlich nach Abfluss aller Flüssigkeit das Filter nebst Inhalt über vielfaches Fliesspapier aus und lässt an einem mässig warmen Orte bei Ausschluss des Lichtes trocken werden. — Bei diesem Processe

Vorgang bei dessen Bereitung.

findet zuerst zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxydul und dem essigsauren Natron, und darauf zwischen dem essigsauren Quecksilberoxydul und dem Iodkalium ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, nämlich

a) $Hg^2ONO^5 + NaO\bar{A}c + Aq = NaONO^5 + Hg^2O\bar{A}c + Aq.$

b) $Hg^2O\bar{A}c + KI + Aq = KO\bar{A}c + Hg^2I + Aq.$

Man könnte auch unmittelbar die Iodkaliumlösung in die verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit eintragen, allein es verwandelt sich unter solchen Verhältnissen der Anfangs entstehende grüne Niederschlag von Quecksilberiodür durch die Wirkung der im Uebermaass vorhandenen Salpetersäure sehr bald mehr oder weniger vollständig in gelbes Iodquecksilber. Durch die Anwendung eines Uebermaasses an essigsaurem Natron wird aber dieser Uebelstand beseitigt, indem an der Stelle von freier Salpetersäure freie Essigsäure auftritt, welche solche zersetzende Wirkung nicht ausübt. Alle Lösungen, und ebenso das Aussüsswasser, müssen so kalt wie möglich angewandt werden.

Dessen Eigenschaften.

Das Quecksilberiodür ist in seiner Zusammensetzung dem Quecksilberchlorür (Calomel) entsprechend, enthält in 100 Th. 61,3 Quecksilber und 38,7 Iod. Es ist ein dunkelgrünes Pulver mit einem Stich in das Gelbliche, talkartig anzufühlen, in Wasser und Weingeist unlöslich, zerfällt leicht in Quecksilber und iodreicheres Iodquecksilber, so bei Einwirkung des Lichtes und der Wärme, von Iodwasserstoff und Iodkalium.

b) Gelbes Iodquecksilber oder Quecksilberiodür-iodid.

Hg^5I^3 oder $2Hg^2I, HgI = 881$.

§ 467. Man verfährt ganz wie im Vorhergehenden, nur mit dem Unterschiede, dass man in der Lösung des Iodkaliums noch $^3/_4$ Th. Iod löst, also, die obigen Gewichtstheile als Drachmen genommen, auf 5 Drachmen Iodkalium 46 Gr. Iod. Der Vorgang ist Gelbes Iodquecksilber.

$$2\tfrac{1}{2}\,Hg^2O\bar{A}c + 2\tfrac{1}{2}\,KI + \tfrac{1}{2}\,I = Hg^5I^3 + 2\tfrac{1}{2}\,KO\bar{A}c.$$

Die iodhaltige Iodkaliumlösung wende man sehr verdünnt an und mische sie sehr allmälig und unter fortdauerndem Umschütteln zu der Mischung aus essigsaurem Natron und salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit hinzu, in dem Maasse als die bei einem gewissen Zeitpunkte auftretende rothe Färbung des Niederschlages während des Umschüttelns in Gelb übergeht. Der Niederschlag wird endlich in einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Es ist ein schön citrongelbes Pulver, in Wasser und Weingeist unlöslich. Am Lichte wird es dunkel und grünlich. In der Hitze wird es roth, schmilzt und verdampft zum Theil unzersetzt. Die sublimirten Krystalle sind in der Hitze roth, werdən aber beim Erkalten gelb.

c) Rothes Iodquecksilber oder Quecksilberiodid.

$HgI = 227$.

(*Hydrargyrum iodatum rubrum, Iodetum hydrargyricum.*)

§ 468. Man löst $16\,^1/_3$ Th. Quecksilberchlorid in der 20fachen Menge heissen destillirten Wassers und fügt dazu unter Umrühren eine Auflösung von 20 Th. Iodkalium in der vierfachen Wassermenge. Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und Quecksilberiodid, welches sich als ein schweres Pulver abscheidet, dessen anfänglich gelbliche Farbe sehr bald in schön Carmoisinroth übergeht. Es wird in einem Filtrum gesammelt, durch wiederholtes Aufgiessen von destillirtem Wasser ausgesüsst, dann getrocknet. — Es ist ein schön carmoisinrothes Pulver, in 100 Th. 44,1 Quecksilber und 55,9 Iod enthaltend, am Lichte unveränderlich, in der Hitze gelb werdend, dann schmelzend und verdampfend. Die Dämpfe verdichten sich im kälteren Theil des Apparates zu schön citrongelben, glänzenden, abgeplatteten Krystallnadeln, welche, bis zu einem gewissen Punkt erkaltet, plötzlich roth werden in Folge einer ruckweise vor sich gehenden Aenderung der Krystallgestalt. Es ist in Wasser wenig, mehr in Weingeist, besonders heissem, löslich, auch etwas in Aether und Oelen. Ebenso wird es von Auflösungen von Iod- und Chloralkalimetallen, von Aetzsublimat und salpetersaurem Quecksilberoxyd gelöst. Eine concentrirte Auflösung von Iodkalium nimmt in der Siedehitze auf 1 Aequiv. Iodkalium 3 Aeq. davon auf und lässt beim Abkühlen ein Drittheil Rothes Iodquecksilber.

Kalium-Quecksilberiodid. davon in prächtig rothen Krystallen, welche Quadratoktaëder (viergliedrig) sind, fallen; aus der Flüssigkeit krystallisirt dann beim Verdunsten die Verbindung KI2HgI,3HO in langen gelben Prismen heraus, welche in Weingeist und Aether löslich sind, durch Wasser aber unter Abscheidung der Hälfte des Quecksilberiodids zersetzt werden. Ueberhaupt hat das Quecksilberiodid grosse Neigung, Verbindungen zweiter Ordnung nach bestimmten Verhältnissen einzugehen. Löst man Iodkalium und Cyanquecksilber in dem Verhältnisse von 14 : 15 in heissem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in grossen silberglänzenden Blättchen oder Nadeln aus, welches eine Verbindung aus Cyankalium und Quecksilberiodid und ein sehr empfindliches Reagens für freie Säuren ist, insofern durch eine solche, Cyanwasserstoffsäure ausgenommen, sogleich rothes Iodquecksilber daraus abgeschieden wird.

Erkennnug und Prüfung der Iodquecksilberverbindungen. § 469. Man erkennt die Iodquecksilberverbindungen im Allgemeinen an dem Verhalten beim Erhitzen in einem engen Probircylinder für sich allein — sie schmelzen und liefern ein gelbes und rothes Sublimat, die niederen gleichzeitig metallisches Quecksilber, — und mit Natronkalk — es sublimirt metallisches Quecksilber, und es bleibt ein Rückstand, welcher, mit Wasser und Salpetersäure gekocht, beim nachherigen Zusatz von Chloroform diesem die der Lösung von Iod in Chloroform eigenthümliche Färbung ertheilt. Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe oder auf der Kohle vor dem Löthrohre. Das mittelst Calomel's bereitete Iodür enthält immer Quecksilberchlorür, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwas davon mit einem Uebermaass von reinem trockenen kohlensauren Natron glüht, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, filtrirt, das Filtrat mit Salpetersäure in Ueberschuss versetzt und mit Silberlösung prüft — der Niederschlag ist zum Theil in Aetzammoniak löslich.

4. Quecksilber und Cyan.

HgCy = 126.

(Cyanquecksilber, Quecksilbercyanid, *Hydrargyrum cyanatum*, *Cyanetum hydrargyricum.*)

Cyanquecksilber. § 470. Quecksilber geht mit Cyan nur eine Verbindung ein, welche in ihrer Zusammensetzung dem Quecksilberoxyd entspricht und sich in allen Fällen erzeugt, wo Cyanwasserstoff mit irgend einer Sauerstoffquecksilberverbindung zusammengebracht wird, und zwar unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber, wenn die Sauerstoffquecksilberverbindung Quecksilberoxydul enthält. Man stellt das Cyanquecksilber am zweckmässigsten folgendermaassen dar:

Man übergiesst in einem Setzkolben von passender Grösse 2 Th. feinzerriebenes Quecksilberoxyd mit 25 Th. Wasser, vertheilt es durch anhaltendes Schütteln möglichst sorgfältig in dem Wasser und leitet das aus 4 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz durch Erhitzen mit einer Mischung aus 2 Th. englischer Schwefelsäure und 4 Th. Wasser entwickelte Cyanwasserstoffgas hinein. Man befördert durch zeitweiliges Umschütteln die Auflösung des Quecksilberoxyds und giebt gleichzeitig wohl Acht, dass gegen Ende der Gasentwickelung die Flüssigkeit nicht in die Retorte zurücksteige. Man filtrirt die gewonnene Lösung, um die darin schwimmenden Staubtheilchen zu entfernen, und lässt sie an einem warmen Orte langsam zur Krystallisation verdampfen. — Bei diesem Processe verbindet sich der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff des Cyanwasserstoffs zu Wasser, und das Cyan tritt an das Metall, damit Cyanquecksilber erzeugend, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man mit Stickgas verdünntes Cyanwasserstoffgas über Quecksilberoxyd strömen lässt. Die rothe Farbe des Quecksilberoxyds geht in eine weisse über, und gleichzeitig schlägt sich Wasser an den Wandungen der Röhre nieder. Die Verdünnung mit Stickgas hat zum Zwecke, die Heftigkeit der Einwirkung zu mildern. Es ist somit die frühere Benennung blausaures Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum borussicum*, unrichtig. Bereitung von Cyanquecksilber.

Das Cyanquecksilber besteht in 100 Th. aus 79,4 Quecksilber und 20,6 Cyan. Es bildet farblose, bald durchsichtige, bald undurchsichtige, vierseitige Prismen (4gliedrig), zerfällt bei langsamem Erhitzen, wenn vollkommen trocken, in Quecksilber und Cyangas; beim raschen Erhitzen bleibt eine schwarze Substanz zurück, welche mit dem Cyan gleiche procentische Zusammensetzung hat, sich in der That auch in höherer Temperatur bei Luftabschluss vollständig in Cyangas verwandelt und Paracyan genannt worden ist. Ist es feucht, so treten beim Erhitzen zugleich Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure auf. Es schmeckt in hohem Grade und anhaltend widerlich metallisch, ist in 8 Th. kaltem Wasser, weniger in Weingeist löslich, wird durch Sauerstoffsäuren nicht zersetzt, wohl aber durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Blausäure und Quecksilberchlorid oder Quecksilbersulfid, ohne bei Schwefelwasserstoff das eigenthümliche Verhalten des Quecksilberchlorids und der Quecksilberoxydsalze zu zeigen. Kaustische und kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung (wesentlicher Unterschied vom Quecksilberchlorid und von den Quecksilberoxydsalzen). Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung des Cyanquecksilbers kein Cyansilber, sondern bildet damit eine lösliche Verbindung = $2HgCy, AgONO^5 + 4 Aq$. Aehnliche Doppelverbindungen geht das Cyanquecksilber noch mit vielen anderen Amphidsalzen (z. B. mit chromsaurem und ameisensaurem Kali, salpetersaurem Queck- Dessen Eigenschaften. Paracyan. Abweichendes Verhalten des Cyanquecksilbers gegen Reagentien.

Chemisches Verhalten des Cyanquecksilbers

silberoxyd) und Haloidsalzen ein. Auch Quecksilberoxyd wird in reichlicher Menge davon aufgenommen; die alkalisch reagirende Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle von HgCy, HgO. — Durch Chlor, Brom und Iod wird das Cyanquecksilber zersetzt unter Bildung von Chlor-, Brom- und Iodcyan. Wird zur Auflösung von Cyanquecksilber in verdünnter Schwefelsäure Eisenfeile zugefügt, so wird es zersetzt, indem metallisches Quecksilber abgeschieden und gleichzeitig schwefelsaures Eisenoxydul und Blausäure erzeugt wird. Es gründet sich hierauf die Scheele-sche Bereitungsweise der Blausäure. — Mit einer freie Salzsäure enthaltenden Auflösung von Zinnchlorür in Berührung, liefert es ebenfalls metallisches Quecksilber und Blausäure. Die letztere ist durch den Geruch, das erstere durch den grauen Niederschlag erkennbar.

Wodurch die Giftigkeit des Cyanquecksilbers beseitigt wird.

Das Cyanquecksilber ist ein sehr starkes Gift, gegen welches die gewöhnlichen Gegenmittel gegen Quecksilbergifte, Eiweiss und Schwefelleberlösung, unwirksam sind, da es durch ersteres nicht zersetzt, durch letztere aber Blausäure erzeugt wird. Auch hydratisches Schwefeleisen ist unwirksam, indem, mit diesem in Berührung, ebenfalls Blausäure entsteht, nämlich $HgCy + HO FeS = HgS + FeO + HCy$. Dagegen ruft ein Gemenge aus hydratischem Schwefeleisen und hydratischer Magnesia mit Cyanquecksilber in Berührung die Entstehung von nicht giftigen Producten hervor, nämlich von Schwefelquecksilber und Magnesium-Eisencyanür. Solches Gemeng ist somit das zweckmässigste Mittel, um genossenes Cyanquecksilber unschädlich zu machen.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Cyanquecksilber als solches am schnellsten mittelst einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung, welche unter Erzeugung von Blausäure metallisches Quecksilber abscheidet. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich *a*) aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe, ferner *b*) aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, welche weder durch Salzsäure, noch durch Aetzkali eine Trübung erleidet.

Cyanquecksilber als Reagens.

Das Cyanquecksilber wird in der analytischen Chemie zur Erkennung des Palladiums in Auflösungen, Unterscheidung desselben vom Platin und Trennung von anderen Metallen, Kupfer ausgenommen, benutzt. Es hat auch ein treffliches Mittel zur Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der schwefelreicheren Polythionsäuren abgegeben. Eine Auflösung von Cyanquecksilber bewirkt nämlich in Palladiumauflösungen, nachdem dieselben zuvor mittelst kohlensauren Natrons neutralisirt worden, einen gelblichweissen, gelatinösen Niederschlag von Palladiumcyanür, während das Quecksilber in Chlorid oder Oxyd übergeht und als solches gelöst bleibt. Hierbei darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass gewisse Metalle, deren Chloride gewöhnlich nicht durch Cyanquecksilber gefällt werden, z. B. Gold und Platin, eine der des Chlorpalladiums ähnliche Fällung erleiden, wenn deren Lösung Weingeist enthält und namentlich längere Zeit damit in Berührung gewesen und erwärmt worden

ist. Die drei schwefelreicheren Polythionsäuren und deren Salze, also die Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, zerlegen sich schnell und vollständig, wenn man sie in einem kleinen langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Cyanquecksilberlösung kocht, bis der Anfangs gelbe Niederschlag schwarz und die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Die Zersetzung findet unter Theilnahme von Wasser statt, es entweicht Cyanwasserstoff, es fällt Schwefelquecksilber, entweder allein oder mit Schwefel gemengt, nieder und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure, nämlich: Cyanquecksilber als Reagens.

$$S^3O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS,$$
$$S^4O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS + S,$$
$$S^5O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS + 2S.$$

Die dithionigsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, lassen sich durch Kochen mit Cyanquecksilber nur höchst langsam und unvollkommen zerlegen, die dithionsauren Salze werden durch Cyanquecksilber gar nicht zerlegt (vgl. Fr. Kessler in Poggendorf's Annalen, B. 74, S. 268).

5. Quecksilber und Schwefel.

§ 471. Den beiden Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Quecksilbers entsprechen zwei Schwefelverbindungen, Halb- und Einfach-Schwefelquecksilber, Hg^2S und HgS. Beide lassen sich auf nassem Wege darstellen, am besten durch Zersetzung der entsprechenden Quecksilbersalze durch Schwefelwasserstoff. Das Halb-Schwefelquecksilber ist eine sehr unbeständige Verbindung und zerfällt sehr leicht in metallisches Quecksilber und Einfach-Schwefelquecksilber. Letzteres hat dagegen eine grosse Beständigkeit und kann sowohl auf nassem als auch auf trockenem Wege gewonnen werden, und zwar in zwei verschiedenen Zuständen, nämlich als schwarzes und als rothes Einfach-Schwefelquecksilber. Das schwarze Einfach-Schwefelquecksilber wird gewöhnlich **Quecksilbermohr**, das rothe **Zinnober** genannt. Beide sind officinell. Schwefelquecksilber.

§ 472. *a*) **Schwarzes Schwefelquecksilber oder Quecksilbermohr** (*Hydrargyrum sulfuratum nigrum s. Aethiops mercurialis s. mineralis*). Man kann dieses Präparat auf dreifache Weise gewinnen, nämlich durch Reibung (*Aethiops mineralis per triturationem paratus*), durch Schmelzung (*Ae. m. per fusionem paratus*) und durch Fällung eines Quecksilberoxydsalzes mittelst Schwefelleberlösung (*Ae. m. per praecipitationem paratus v. Aethiops narcoticus Krielii v. Pulvis hypnoticus*). Nur das erstere Präparat ist in den neueren Pharmakopöen aufgenommen, und zwar stimmen die meisten in Betreff desselben darin überein, dass es durch Zusammenreiben von gleichen Gewichtsth. Quecksilber und Schwefel in mässiger Wärme unter zuweiligem Befeuchten mit Wasser, bis alles in ein homogenes schwarzes Pulver verwandelt ist, bereitet werden soll. Als Kennzeichen der guten Beschaffenheit des Präparats war von den älteren Pharmakopöen sowie gegenwärtig auch von einigen neueren, z. B. der österreichischen, ausschliesslich die Forderung Quecksilbermohr.

Quecksilbermohr.

gestellt, dass durch das Auge kein metallisches Quecksilber darin wahrgenommen werden dürfe; andere neuere Pharmakopöen dagegen, so die preussische und die würtembergische, fordern, dass auch auf chemischem Wege, d. h. mit Hilfe von Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., unverbundenes Quecksilber sich darin nicht wahrnehmen lasse. Hierdurch ist aber ein wesentlicher Unterschied zwischen dem früheren und einem solchen neueren Präparate bedingt, insofern der ältere, einfach durch Zusammenreiben bis zur völligen Extinction des Quecksilbers bereitete Quecksilbermohr, wohin, wie gesagt, auch das *Hydrargyrum sulfuratum nigrum Ph. Austr.* 1855 gehört, immer unverbundenes, aber ausserordentlich fein vertheiltes Quecksilber enthielt, welches nur durch Salpetersäure nachgewiesen werden konnte, aber sicherlich wesentlich die medicinische Wirksamkeit des Präparates vermittelte. Der Quecksilbermohr dagegen, welcher, mit Salpetersäure von 1,20 digerirt, an diese kein Quecksilber abgiebt, enthält das Quecksilber ausschliesslich nur im chemisch-gebundenen Zustande als Schwefelquecksilber. Nun ist aber das Schwefelquecksilber durch den Widerstand, welchen es der Einwirkung auch der kräftigsten chemischen Agentien entgegensetzt, ausgezeichnet, und es dürfte somit die arzneiliche Wirksamkeit solchen Quecksilbermohrs eine sehr problematische sein.

Wie die Darstellung beschleunigt werden kann.

Die vollständige Verwandlung des Quecksilbers in Schwefelquecksilber durch anhaltendes Zusammenreiben mit Schwefel bis zu dem Punkte, dass Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht kein Quecksilber daraus auszieht, ist ziemlich langwierig, wird aber bedeutend beschleunigt, wenn man das Gemeng, nachdem es nur bis zur Zertheilung des Quecksilbers zerrieben worden, in einer eisernen Pulverisirtrommel mit eisernen Kugeln behandelt. Nach wenigen Stunden schon ist die vollständige Schwefelung von mehreren Pfunden Quecksilber vollendet und Alles in ein durch und durch schwarzes Pulver verwandelt, welches ein Gemeng ist von schwarzem Einfach-Schwefelquecksilber mit Schwefel, indem bei Anwendung gleicher Gewichtstheile metallischen Quecksilbers und gewaschener Schwefelblumen der Schwefel in viel grösserer Menge vorhanden ist, als das Quecksilber chemisch zu binden vermag. Diess beträgt nämlich auf 100 Quecksilber nur 16 Schwefel, folglich besteht das Gemeng in 100 Th. aus 58 Schwefelquecksilber und 42 Schwefel, und es ist somit auch der neuere Name *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* insofern nicht ganz richtig.

Eigenschaften.

— Es ist ein feines, geruch-, geschmack- und glanzloses, schweres, schwarzes Pulver, in Wasser, Weingeist und officineller Salpeter- und Salzsäure auch in der Wärme unlöslich, wird auch durch concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen. Mit conc. Salpetersäure anhaltend erwärmt, wird es unter Zurücklassung von Schwefel endlich als schwefelsaures und salpetersaures Quecksilberoxyd gelöst. Noch rascher geht die Auflösung vor sich bei An-

wendung eines Gemenges aus officineller Salpetersäure und Salzsäure; die Flüssigkeit enthält Quecksilberchlorid gelöst. — Kali- und Natronlauge damit digerirt, nehmen zunächst den überschüssigen Schwefel unter Bildung von unterschwefeligsaurem Salz- und Schwefelalkalimetall und darauf durch Vermittelung des letzteren das Schwefelquecksilber auf, indem ein lösliches Schwefelsalz, aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und Schwefelquecksilber (KS, HgS oder NaS, HgS) bestehend, sich bildet, welches jedoch nur in einer freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit bestehen kann, wie neuerdings R. Weber kennen gelehrt hat.

Kalium-Quecksilbersulfid.

Man erkennt den Quecksilbermohr als solchen leicht am äusseren Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe oder auf der Kohle mittelst des Löthrohrs — er verbrennt mit blauer Flamme. Mit einem Uebermaasse von Natronkalk in einem engen Probircylinder erhitzt, liefert er ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit und daraus, dass officinelle reine Salzsäure damit erwärmt, nichts daraus aufnimmt, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung zeigt und beim Verdunsten auch keinen Rückstand hinterlässt. Die hinreichende Mischung wird je nach den gesetzlichen Forderungen durch das Auge oder durch Salpetersäure ermittelt.

Erkennung und Prüfung des Quecksilbermohrs.

Der sogenannte *Aethiops antimonialis* (*Hydrargyrum stibiato-sulfuratum*) ist je nach den gesetzlichen Bestimmungen ein inniges Gemeng entweder aus schwarzem Schwefelantimon und metallischem Quecksilber (würtembergische Pharmakopöe), oder aus schwarzem Schwefelantimon und durch Reiben bereitem Ouecksilbermohr (preussische und österreichische Pharmakopöe). Im ersteren Falle enthält er jedenfalls metallisches Quecksilber, im zweiten aber nur bedingter Weise, je nach der Beschaffenheit des dazu verwandten Quecksilbermohrs. — Das Mittel ist ursprünglich von Huxham in die Arzneikunde eingeführt worden. Er lehrte es durch Reiben von 4 Th. Quecksilber, 3 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Schwefel bereiten. — Man erkennt und unterscheidet es von dem einfachen Quecksilbermohr leicht an seinem Verhalten beim Uebergiessen und Erwärmen mit der 10—12fachen Menge reiner officineller Salzsäure — es wird unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zum Theil aufgelöst; wird die Flüssigkeit auf ein Filter gegossen und das Filtrat in Wasser aufgefangen, so findet eine reichliche weisse Trübung statt. Mit einem Uebermaass von Natronkalk gemischt und in einem engen Probircylinder erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber.

Antimonhaltiger Quecksilbermohr.

Zinnober.

§ 473. *b*) Rothes Schwefelquecksilber, *Hydrargyrum sulfuratum rubrum*, gewöhnlich Zinnober, *Cinnabaris*, genannt. Das schwarze Einfach-Schwefelquecksilber, wie es nach den verschiedenen, im Vorhergehenden bezeichneten Verfahren gewonnen wird, ist unkrystallinisches (amorphes) Schwefelquecksilber, entweder rein oder mit veränderlichen Mengen von freiem Quecksilber, welches durch Salpetersäure, und von freiem Schwefel, welcher durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann, vermengt. Wird dieses amorphe schwarze Schwefelquecksilber bei Ausschluss der Luft erhitzt, so verwandelt es sich bei einer gewissen Temperatur in Dampf, welcher in dem kälteren Theile des Apparats krystallinisch sich verdichtet. Das krystallinische Sublimat erscheint nun dunkelcochenilleroth oder auch hellbraunroth und nimmt beim Zerreiben mit Wasser eine lebhaft scharlachrothe Farbe an. Dieses rothe krystallinische Schwefelquecksilber führt nun den Namen Zinnober; es besitzt qualitativ und quantitativ dieselbe Zusammensetzung wie das schwarze, welches durch Fällung einer Quecksilberoxyd- oder Quecksilberchloridlösung mittelst Schwefelwasserstoffgases erhalten wird, oder beim Digeriren von überschüssigen Schwefel enthaltendem Quecksilbermohr mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibt; es wird daher die Verschiedenheit nur durch die verschiedene Aggregationsweise der kleinsten Theilchen bedingt.

Dessen Darstellung auf nassem Wege.

Aber nicht blos durch Sublimation, sondern auch auf nassem Wege lässt sich das schwarze Schwefelquecksilber in rothes umwandeln, indem man es mit freies Alkali enthaltenden Lösungen von Schwefelalkalimetallen anhaltend reibt oder in gelinder Wärme digerirt, oder man füllt die Materialien (7 Quecksilber, 1 Schwefel, 3 conc. Schwefelleberlösung, oder 30 Quecksilber, $10\frac{1}{2}$ Schwefel, $7\frac{1}{2}$ Kalihydrat und 40 Wasser) in eine starke, mit einem Korkstöpsel versehene Flasche, welche aber nicht völlig angefüllt sein darf, packt diese zwischen Sägespähne in ein Kästchen und befestigt letzteres an den oberen Balken der Säge einer Sägemühle oder den Balancier einer Dampfmaschine, wo durch das beständige Schütteln binnen einigen Tagen der schönste Zinnober gebildet ist (Martius). — Die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege ist Folge der allmäligen Umwandlung des amorphen schwarzen Schwefelquecksilbers, welches immer zuerst entsteht, in krystallinisches rothes Sulfuret nach vorgängiger Ueberführung in Schwefelkalium-Schwefelquecksilber.

Eigenschaften.

Der Zinnober wird beim Erhitzen dunkler, fast schwarz, beim Erkalten wieder roth; wird er nach vorgängiger, bis zum Verdampfen gesteigerter Erhitzung durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt, so bleibt er schwarz. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläulichem Lichte ohne allen Rückstand. Von Sauerstoffsäuren wird er noch schwieriger angegriffen, als das schwarze Schwefelquecksilber und nur durch anhaltende Digestion

mit Königswasser zersetzt und aufgelöst. Mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, färbt er sich fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und ein ammoniakalisches Quecksilberoxydsalz entsteht. Man kann diese Reaction als Erkennungsmittel des Zinnobers in und auf damit rothgefärbten Gegenständen benutzen (Bolley). Aufgelöste Alkalien sind ohne Wirkung auf den Zinnober, dagegen wird derselbe durch freies Alkali enthaltende Auflösungen von Schwefelalkalimetallen in ähnlicher Weise wie das amorphe schwarze Schwefelquecksilber aufgelöst.

Erkennung und Prüfung des Zinnobers.

Man erkennt den Zinnober als solchen am äusseren Ansehen und an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe oder auf der Kohle vor dem Löthrohr — er verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung des Geruches nach schwefeliger Säure. Mit Natronkalk gemengt und in einem engen Probircylinder erhitzt, liefert er ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, und der vollständigen Unlöslichkeit in erwärmter officineller Salzsäure und officineller Salpetersäure, so dass die eine oder die andere Mischung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und abfiltrirt worden, Filtrate liefern, welche farblos sind (eine grüne oder gelbe Färbung der salzsauren, und ebenso eine orangegelbe Färbung der salpetersauren Flüssigkeit deuten auf sogenannten Chromzinnober) und beim Vermischen mit viel Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Fällung erleiden. — Eine schwarze Fällung in letzterem Falle dürfte in den meisten Fällen Schwefelblei sein, und würde in solchem Falle auf eine Verfälschung durch Chromroth (basisches chromsaures Bleioxyd) oder Mennige (Bleihyperoxyd) hinweisen. Im ersten Falle würde die mit etwas Wasser verdünnte und abfiltrirte salpetersaure Flüssigkeit gelb gefärbt erscheinen, im zweiten Falle würde zwar eine solche Färbung der Flüssigkeit nicht stattfinden, wohl aber der ungelöste Antheil des Zinnobers viel dunkler gefärbt erscheinen, als zuvor (durch Bildung von braunem Bleihyperoxyd, vgl. S. 581). — Endlich darf Zinnober, welcher beim Erhitzen ohne allen Rückstand verdampft, ausserdem noch beim Digeriren mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali diese nicht gelb färben (Schwefel), und es darf Salzsäure in der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit keinen gelben Niederschlag (Schwefelarsen) veranlassen.

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.

Schwefelquecksilber ist gewöhnlich die Form, worin man das Quecksilber überzuführen sucht, wenn es sich um dessen quantitative Bestimmung handelt. Es sei denn, dass es sich in der fraglichen Substanz in der Form von Quecksilberoxydul vorfindet und daneben keine Stoffe vorhanden sind, welche durch Chlor-

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.

wasserstoff oder Chlornatrium gefällt werden. In solchem Falle kann durch das eine oder das andere dieser letzteren Reagentien das Quecksilber als Chlorür ausgefällt werden, dessen Gewicht durch 1,1775 dividirt als Quotienten die entsprechende Menge Quecksilber giebt. Behufs der Abscheidung als Schwefelquecksilber muss das Quecksilber zunächst in Oxydsalz oder Chlorid übergeführt, falls es nicht schon als das eine oder das andere vorhanden ist, und dieses dann in Cyanquecksilber verwandelt werden, indem man die saure Lösung zunächst mit einem Uebermaasse von Blausäure versetzt, dann Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction und endlich farbloses Schwefelammonium zufügt. Man lässt absetzen, filtrirt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet dann bei + 100° und wägt. Das Gewicht mit 1,16 dividirt giebt die entsprechende Menge Quecksilber. Das Schwefelquecksilber ist nämlich

$$\overset{100 + 16}{Hg + S} = 116. \quad \text{Nun ist } \frac{116}{100} = 1{,}16, \quad \text{folglich } \frac{116}{1{,}16} = 100.$$

Solutio Donovani.

Eine quecksilberhaltige Composition eigenthümlicher Art, welche zuweilen unter dem Namen *Liquor Arsenici et Hydrargyri hydriodici s. Liquor s. Solutio Donovani* zur äusserlichen Anwendung gegen Psoriasis verordnet wird, wird folgendermaassen bereitet: Man reibe 6,88 Gr metallisches Arsen, 15,38 Gr. metallisches Quechsilber und 50 Gr. Iod in einer Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur mit einer Drachme Weingeist zusammen, bis das Gemenge trocken und blassroth geworden ist. Man giebt darauf 8 Unzen destillirtes Wasser und eine halbe Drachme flüssige Iodwasserstoffsäure ($^1/_{10}$ Iodwasserstoffsäure enthaltend, vgl. S. 134) hinzu und kocht über der Weingeistlampe einige Secunden. Man lässt erkalten, filtrirt in ein tarirtes Gefäss ab und süsst das Filter mit so viel Wasser nach, dass das Gewicht des Ganzen genau 8 Unzen betrage. Der Gehalt dieser Flüssigkeit an arseniger Säure entspricht sehr nahe $^1/_8$ Gran in der Drachme.

DRITTER THEIL.

CHEMISCHE ANALYSE.

A. Chemische Analyse im Allgemeinen.

§ 474. Man bezeichnet mit dem Namen chemische Analyse oder Zerlegung die Anwendung der über das wechselseitige Verhalten der chemischen Elemente gewonnenen Erfahrungen zur Erkennung derselben, wenn sie in solchen Zuständen und Formen vorkommen, wo die blosse Anschauung zu solcher Erkennung gar nicht oder nur unvollkommen ausreicht.

Was man unter Analyse im Allgemeinen

Hat die Untersuchung lediglich nur die Erforschung der Qualität des fraglichen Körpers und seiner Gemeng- oder Bestandtheile zum Gegenstande, so nennt man sie qualitative chemische Analyse. Wünscht man aber nicht bloss die Qualität, sondern, wenn der fragliche Körper eine complicirte Verbindung oder Mischung ist, auch die absolute Quantität der in einem gegebenen Gewichte desselben vorhandenen ungleichartigen Stoffe kennen zu lernen, so muss der qualitativen Analyse auch eine quantitative folgen, welche jedoch nicht sowohl darin besteht, dass man die einzelnen Bestandtheile ohne Verlust rein abscheidet, denn dieses ist in den wenigsten Fällen möglich, sondern dass man sie in den Zustand von mit möglichst grösster Genauigkeit wägbaren Verbindungen von constanter und genau bekannter stöchiometzischer oder procentischer Zusammensetzung überführt und abscheidet, aus welchen dann durch Rechnung die entsprechende Menge des gesuchten Körpers mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Hat man z. B. Schwefel als Bestandtheil irgend eines Körpers ermittelt und will dessen Menge bestimmen, so kann dieses nur auf die Art geschehen, dass man eine bestimmte Menge von dem fraglichen Körper einer Behandlung unterwirft, wodurch dessen Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird, welche man alsdann auf Baryt überträgt und so schwefelsauren Baryt gewinnt, welcher vollständig abscheidbar und mit grosser Genauigkeit wägbar ist. Nun entspricht aber die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts genau den Verhältnissen:

und unter qualitativer und quantitativer Analyse im Besonderen versteht.

$$\overbrace{BaO}^{68,5+8} + \overbrace{SO^3}^{16+24} = 116,5.$$

d. h. 116,5 Gewichtsth. schwefelsaurer Baryt enthalten 16 Gewchtsth. Schwefel. Nun sind $\frac{116,5}{16} = 7,281$ und $\frac{116,5}{7,281} = 16$, folglich giebt jedwede Menge bei irgend einer quantitativen Prüfung gewonnenen schwefelsauren Baryts, durch 7,281 dividirt, als Quotienten die entsprechende Menge Schwefel. Handelt es sich nicht um die quantitative Bestimmung des Schwefels, sondern der Schwefelsäure, so braucht man als Divisor nicht 7,281, sondern 2,91 denn $\frac{116,5}{40} = 2,91$ und $\frac{116,5}{2,91} = 40$.

Reagentien und Reactionen.

§ 475. Die qualitative Untersuchung eines unbekannten Körpers geschieht zunächst dadurch, dass man einen Theil desselben der Einwirkung gewisser bekannter Mittel (Reagentien) unterwirft und aus den Erscheinungen und Veränderungen (Reactionen), welche diese in dem unbekannten Körper veranlassen, einen Schluss auf die Ab- oder Anwesenheit gewisser Stoffe in demselben und die Art dieser letzteren zu ziehen sucht. Um aber im Stande zu sein, aus den Reactionen sichere Folgerungen zu ziehen, so ist es ein unbedingtes Erforderniss, dass das Reagens, dessen man sich bedient, rein sei, d. h. nichts anderes enthalte, als was der Name besagt und ebenso, dass man die Vorgänge, worauf die Reactionen sich gründen, und nicht minder die verschiedenen Modificationen, genau kenne und erwäge, welche diese Reactionen unter gewissen abgeänderten Verhältnissen erleiden und erleiden müssen. Es ist überhaupt vor Allem höchst wichtig, vor der Vornahme irgend welcher Reaction sich selbst klar zu sein in Betreff des Zweckes, welchen man dabei vor Augen hat. Die Anwendung eines Reagens ist wie eine Anfrage zu betrachten, auf welche nur dann ein richtiger und deutlicher Bescheid erfolgen kann, wenn die Anfrage selbst deutlich und richtig gestellt war.

Deren Anwendung und Ausführung muss mit Bedacht geschehen.

Man wolle, z. B. in dem oben erwähnten Falle, die in einem gegebenen Körper möglicher Weise vorhandene oder erzeugte Schwefelsäure in der Form von schwefelsaurem Baryt zur Wahrnehmung bringen, so darf man zunächst nicht ausser Acht lassen, dass eine in der Auflösung solchen Körpers beim Zusatz eines gelösten Barytsalzes erzeugte Trübung nur dann mit Sicherheit auf Baryt hinweist, wenn die geprüfte Flüssigkeit ein gewisses Uebermaass an freier Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) enthält, gegenfalls auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure ein dem schwefelsauren Baryt äusserlich ähnlicher Niederschlag entstehen kann, weil auch noch andere Salze, welche keine Schwefelsäure-Salze sind, beim Zusammenbringen mit der Lösung eines Baryumsalzes einen Niederschlag veranlassen, welcher aber bei vorhandener freier Säure nicht entstanden sein würde, weil unter solchen Verhältnissen nur Schwefelsäure durch Barytlösung eine Fällung erleidet. Es ergiebt sich daher hieraus die Regel, dass bei Prüfung auf Schwefelsäure mit Anwendung eines aufgelösten Baryumsalzes die zu prüfende Flüssigkeit entweder vor oder nach mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert werden müsse. Aber auch hierbei ist es nöthig, Maass zu halten. Wäre man nämlich mit dem Zugeben von Salz- oder Salpetersäure und dann mit dem Zu-

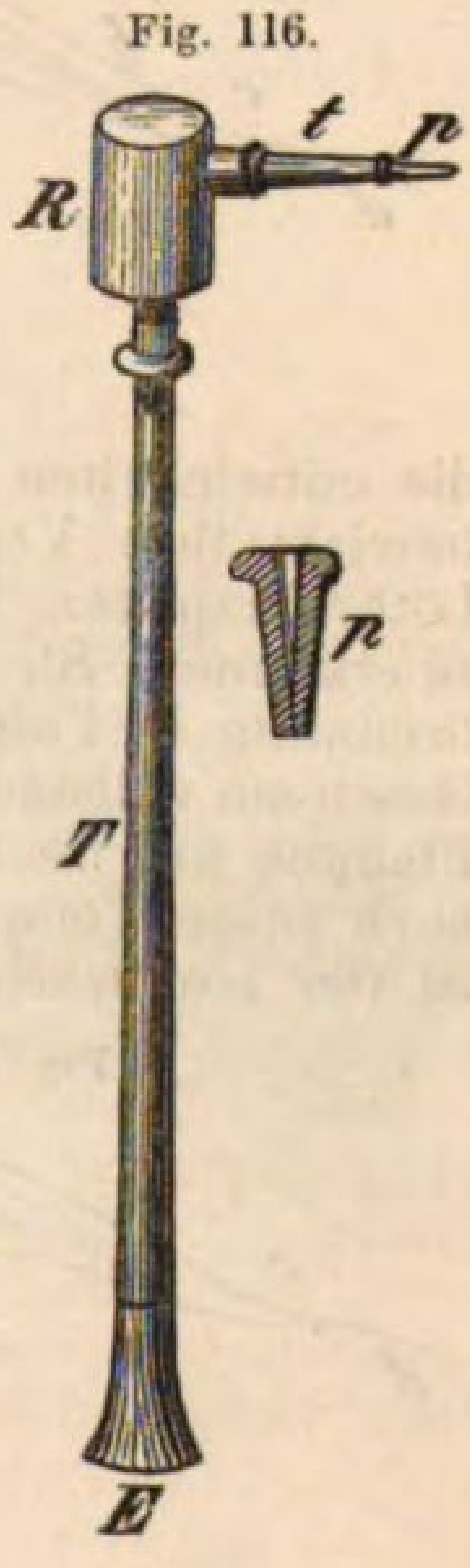
geben von der Lösung des Baryumsalzes zu freigebig gewesen, so könnte auch unter solchen Verhältnissen bei Abwesenheit von Schwefelsäure eine Fällung eintreten, nämlich eine Fällung des als Reagens angewandten Baryumsalzes durch die übermässig zugesetzte Säure, weil sowohl Chlorbaryum als auch salpetersaurer Baryt in Flüssigkeiten, welche viel freie Salz- oder Salpetersäure enthalten, sehr wenig löslich sind. Es ergiebt sich daher als zweite Regel, dass sowohl die zu prüfende saure Füssigkeit, als auch das Reagens selbst in dem gegebenen Falle verdünnt sein müssen. In einem andern Falle kann aber das Umgekehrte nothwendig sein.

Man unterscheidet in Betreff der qualitativen chemischen Analyse: Prüfung auf trockenem Wege oder pyrochemische qualitative Analyse, und Prüfung auf nassem Wege oder hydrochemische qualitative Analyse. Wo beide vorgenommen werden, muss die erstere immer der zweiten vorangehen, wie denn überhaupt durch die erstere, welche mehrentheils verhältnissmässig nur geringe Hilfsmittel erfordert, sehr häufig Anzeigen gewonnen werden, welche für den Gang, den man bei der Prüfung auf nassem Wege einzuschlagen, wichtig sein können und dieselbe bedeutend abzukürzen im Stande sind.

B. Chemische Analyse auf trockenem Wege.

§ 476. Bei pyrochemischen Prüfungen muss der zu prüfende Körper in fester Form angewandt werden. Liegt daher derselbe nicht in solcher Form, sondern in Auflösung vor, und es soll nichts desto weniger die Prüfung auf trockenem Wege damit gemacht werden, so muss man etwas von der Flüssigkeit in einem Schälchen verdunsten und mit dem trockenen Rückstande die Prüfung vornehmen. — Unentbehrliche Hilfsmittel bei solchen Prüfungen sind zunächst das Löthrohr, dann die zur Aufnahme der zur Prüfung bestimmten Substanzen dienenden Unterlagen und endlich gewisse sogenannte Löthrohrreagentien. Chemische Analyse auf trockenem Wege.

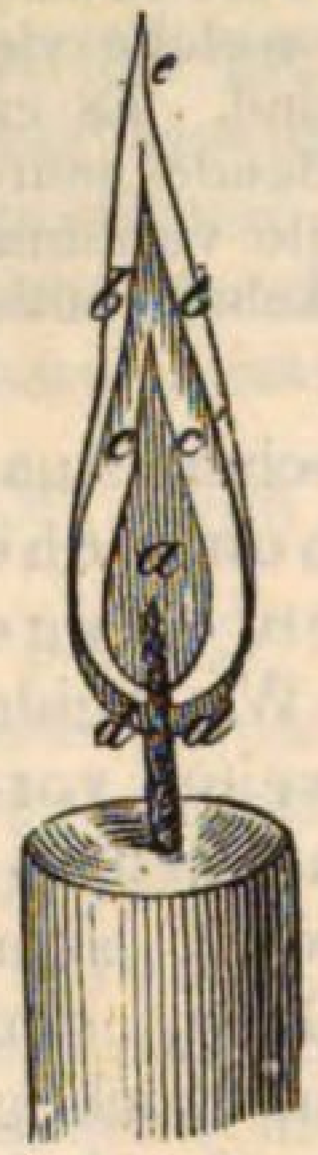
Fig. 116.



A. Das Löthrohr. Fig. 116 zeigt die Form, welche es gegenwärtig meistentheils besitzt. Auf die gerade Röhre *T* ist ein cylindrischer Luftbehälter *R* gesteckt, der gleichzeitig als Windkasten und zur Ansammlung der ausgeathmeten Feuchtigkeit dient, und in diesem steckt in einem kurzen Ansatzrohre das Ausströmungsrohr *t*. Das Ganze ist aus Silber, Neusilber oder Messing angefertigt, muss aber in beiden letzteren Fällen mit einem Mundstück aus Horn *E* oder mit einer silbernen Finfassung versehen sein. Das Ausströmungsrohr *t* trägt am äussersten Ende entweder eine kleine Kappe *p* aus Platin, oder es ist an dasselbe eine kleine durchbohrte Platinplatte angelöthet, um der Spitze eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und Hitze-Einflüsse zu verleihen. Die Anwendung des Löthrohres selbst hat zum Zwecke, Das Löthrohr.

der vom Dochte einer entzündeten Kerze oder Lampe aufsteigenden Flamme eine seitliche Richtung zu geben, deren Hitzkraft auf einen kleinen Punkt zu concentriren und hierdurch endlich deren Intensität zu erhöhen.

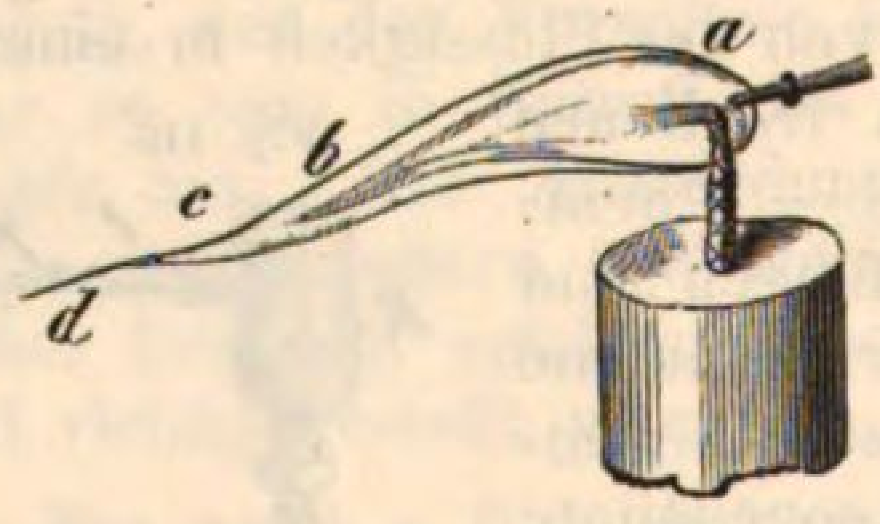
Fig. 117.



Beschaffenheit einer gewöhnlichen Kerzenflamme.

Brennt eine Kerze oder Lampe unter den gewöhnlichen Verhältnissen, so lassen sich an der Flamme (Fig. 117) drei Theile unterscheiden, nämlich erstens ein dunkler Kern a in der Mitte, zweitens ein ihn umgebender leuchtender Theil c, und drittens ein nur schwach leutender, die ganze Flamme umschliessender Mantel b. Den dunklen Kern bilden die durch die Hitze aus dem Brennmaterial entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgase, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äusseren Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme ist demnach auch der heisseste. Bringt man daher oxydirbare Körper in denselben, so oxydiren sie sich möglichst schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur und unbeschränkter Sauerstoffzutritt, sind gegeben. Es heisst daher dieser Theil der Flamme: Oxydationsflamme. Bringt man aber oxydirte Körper, welche Neigung haben, Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so findet das Entgegengesetzte statt: diese Körper werden durch den in dieser Sphäre befindlichen Kohlenstoff ganz oder theilweise desoxydirt. Der leuchtende Theil der Flamme wird daher auch Reductionsflamme genannt.

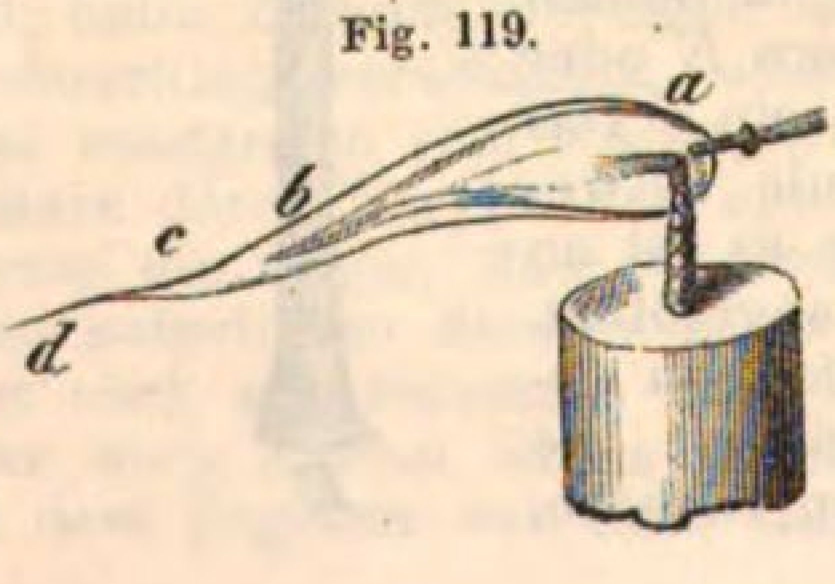
Fig. 118.



Beschaffenheit der durch das Löthrohr angefachten Flamme.

Wird nun mittelst des Löthrohres ein Luftstrom in die Flamme geführt, so wird diese dadurch seitwärts abgelenkt (Fig. 118), und es findet sowohl aussen um die Flamme durch den Sauerstoff der umgebenden Luft, als auch innen durch den Sauerstoff der eingeblasenen Luft ein Verbrennen statt. Die eingeblasene Luft strömt aber mit einer gewissen Heftigkeit in die Flamme, sie reisst daher die entwickelten Gase mit sich fort, mengt sich innig mit denselben und bewirkt ihre Verbrennung erst in einer gewissen Entfernung von der Löthrohrspitze. Diese Stelle $b-c$ giebt sich durch ein bläuliches Licht zu erkennen. Sie ist die heisseste der ganzen Flamme, weil daselbst die Verbrennung in Folge der innigsten Mengung der Luft mit den brennbaren Gasen am vollständigsten geschieht. Indem so der leuchtende Theil der Flamme auf beiden Seiten von sehr heissen Flammen umgeben ist, wird auch seine Temperatur ausserordentlich gesteigert, und diese Steigerung ist der hauptsächlichste Zweck, der durch das Löthrohr erreicht werden soll; der heisseste Punkt ist alsdann, wie natürlich, etwas vor der Spitze des inneren Kerns, nämlich bei c. Bei b (innere oder Reductionsflamme) gehen die Reductionen, bei d (äussere oder Oxydationsflamme) gehen die Oxydationen vor sich. Die wirksamste oxydirende Flamme wird erzeugt, wenn man der Spitze des Löthrohres die in Fig. 119 dargestellte Stellung giebt;

Fig. 119.



Die Reductionsflamme.

die grösste reducirende Wirkung dagegen wird erzielt, wenn die Spitze des Löthrohrs nahe ausserhalb der Flamme sich befindet (Fig. 120). Man erzielt dadurch zwar eine weniger verlängerte, dagegen aber breitere Flamme, welche es gestattet, die Probe, welche dem Reductionsfeuer ausgesetzt werden soll, vollständig zu umhüllen und so vor Berührung mit der äusseren Luft zu bewahren. — Zur Erzeugung der Flamme selbst genügt in den meisten Fällen eine Weingeistlampe (Fig. 121); eine gute desoxydirende Flamme erhält man, wenn man eine mit einer Mischung aus 12 Th. starkem Weingeist und 1 Th. Terpentinöl gefüllte Lampe oder auch eine starke Wachskerze anwendet. — Beim Gebrauche des Löthrohrs muss man zunächst einen ununterbrochenen Luftstrom hervorzubringen wissen, was auf die Art erreicht wird, dass man während des Einathmens durch die Nase die innerhalb der aufgeblasenen Backen enthaltene Luft durch Zusammenziehung der Backenmuskeln ausdrückt. Im Anfange ist dies zwar mit einiger Schwierigkeit verbunden, doch verschwindet dieselbe nach einiger Uebung bald und es ist dann das Blasen durchaus mit keiner Anstrengung der Lungen verbunden. Man darf jedoch die Wirkung der Flamme durch stärkeres Blasen nicht übertreiben wollen, und braucht man eine stärkere Hitze, so ist es vorzuziehen, das kleine Abzugsrohr mit einem anderen, dessen Oeffnung etwas weiter ist, zu vertauschen. Es ist daher jedenfalls gut, zwei derartige Ansatzröhren mit Oeffnungen von verschiedener Weite zu haben. Bei gewöhnlichen Löthrohrversuchen hält man das Rohr mit den Lippen und der einen Hand, um der Spitze die gehörige Richtung zur Flamme geben zu können und bläst am bequemsten die Flamme zur Seite. Bei manchen Operationen, so beim Biegen und Ausziehen von Glasröhren, ist es jedoch angenehm, beide Hände frei zu haben, dann bedient man sich am einfachsten und bequemsten des in Fig. 122 dargestellten Löthrohrapparats.

Fig. 120.

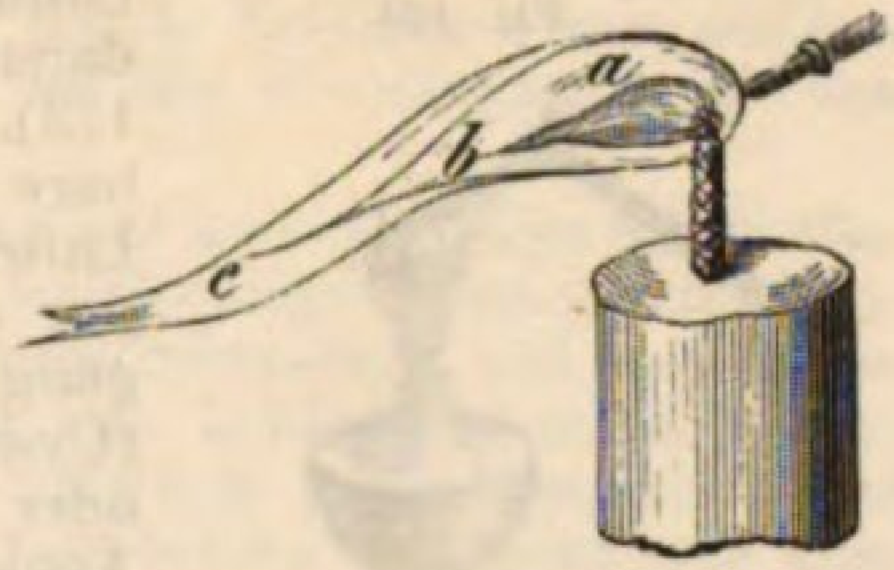
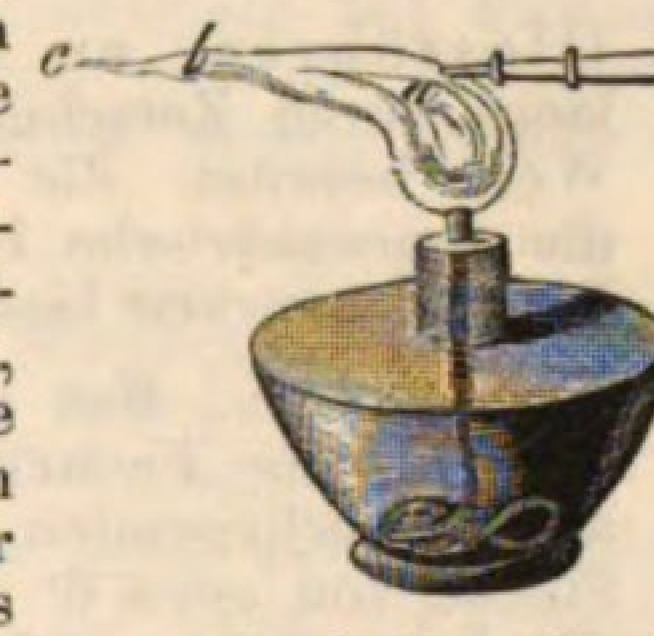
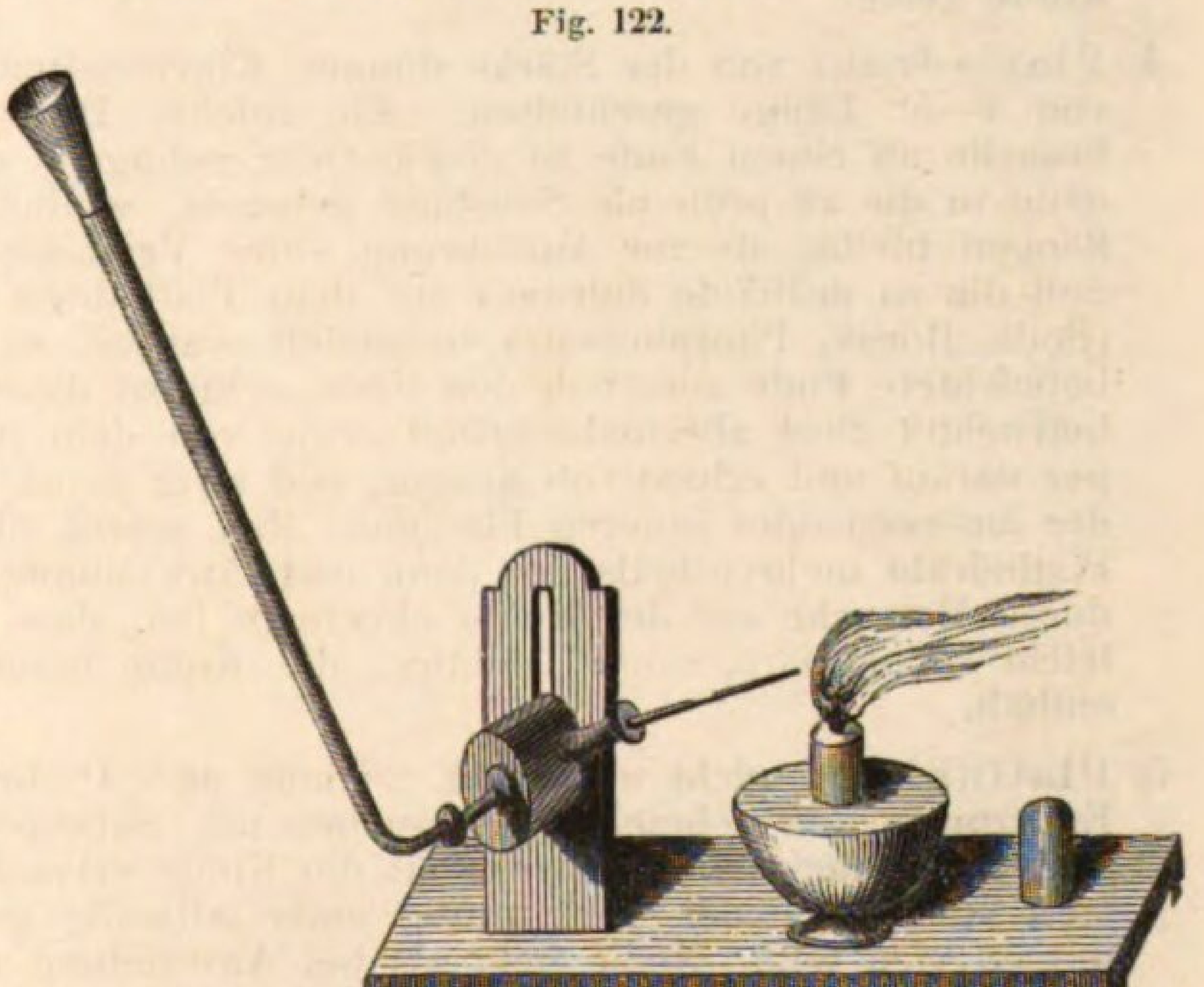


Fig. 121.



Das Blasen.

Fig. 122.



Apparat mit befestigtem Löthrohre.

B. Zur Aufnahme oder zur Unterlage für den zu erhitzenden Körper dienen hauptsächlich folgende Gegenstände:

Unterlage bei Löthrohrversuchen.

1. Glasröhren mit nur einem offenen Ende von 2–4‴ innerer Weite und 4″ Länge, welche man mit Hilfe des so eben erwähnten Löthrohrapparats aus Glasröhren leicht selbst darstellen kann, oder kleine Glaskolben (Fig. 123). Sie dienen zur Prüfung auf verflüchtigbare Substanzen bei möglichst abgeschlossenem Luftzutritt, indem man den zu prüfenden Körper entweder für sich allein oder nach vorgängiger Vermischung mit einem reducirenden (Cyankalium) oder alkalischen (Natronkalk) oder sauren (saurem schwefelsauren Kali) Agens darin erhitzt.

Fig. 123.



2. Glasröhren, an beiden Seiten offen, 2‴ weit und 5—6″ lang, durch Zerschneiden von längeren Glasröhren von derselben Weite bereitet. Sie werden vorzugsweise da angewandt, wo man die atmosphärische Luft während des Erhitzens gleichzeitig auf die Probe einwirken lassen will (vgl. S. 727).

3. Holzkohle. Man wählt hierzu eine vollkommen verkohlte, dichte und trockene Fichtenkohle ohne Astknoten und mit möglichst nahe aneinanderliegenden Jahresringen. Sie wird in parallelepipedische Stücke von etwa 6″ Länge und 2″ Breite gesägt, und zwar so, dass die Jahresringe zweier langen Seiten (von 2″ Breite) annähernd senkrecht geschnitten werden. Man gebraucht die Kohle als Unterlage besonders bei Prüfung metallischer oder solcher Substanzen, aus welchen bei der Prüfung möglicher Weise metallische Substanzen reducirt werden könnten. Der zu erhitzende Körper wird in ein flaches Grübchen nahe an dem der Flamme zugekehrten Rande der Kohle gelegt.

4. Platindraht von der Stärke dünner Klavierseiten und in Stücken von 4—5″ Länge geschnitten. Ein solcher Draht wird beim Gebrauche an einem Ende zu einem Oehr gebogen, dieses befeuchtet, dann in die zu prüfende Substanz getaucht, wodurch so viel daran hängen bleibt, als zur Ausführung eines Versuches erforderlich ist. Soll die zu prüfende Substanz auf dem Platindraht mit einem Fluss (Soda, Borax, Phosphorsalz) behandelt werden, so taucht man das befeuchtete Ende zuerst in den Fluss, schmilzt diesen zu einer Perle, befeuchtet diese abermals, bringt etwas von dem zu prüfenden Körper darauf und erhitzt von Neuem, und zwar je nach Erforderniss in der äusseren oder inneren Flamme. Man macht übrigens von dem Platindraht mehrentheils nur dann erst Anwendung, wenn man sich durch Versuche auf der Kohle überzeugt hat, dass die Probe weder leicht reducirbare, noch flüchtige, die Kohle beschlagende Metalle enthält.

5. Platinblech, nicht allzudünn, 2″ lang und 1″ breit. Es dient zu Erhitzungs- und Schmelzungsversuchen mit Substanzen, bei welchen man die reducirende Wirksamkeit der Kohle vermeiden oder welche man von unten der Einwirkung einer allmälig gesteigerten Hitze unterwerfen will. Noch mehr als bei Anwendung des Platindrahtes muss man darauf achten, auf dem Platinbleche keine Substanzen zu erhitzen, aus denen während der Erhitzung metallische oder andere Stoffe möglicherweise reducirt werden könnten, welche Neigung haben, mit dem Platin sich zu verbinden und dadurch die Unterlage zu stören.

C. Die am häufigsten angewandten pyrochemischen Reagentien sind folgende:

Löthrohrreagentien.

1. **Natronkalk**, dessen Darstellung S. 438 angegeben. Man bedient sich desselben zur Prüfung auf Stickstoff (S. 362), auf Ammoniak (S. 317) und auf Quecksilber (S. 679) durch Erhitzen eines innigen Gemenges der zu prüfenden Substanz mit der 4—5fachen Menge von dem Reagens in einem Glaskolben.
2. **Cyankalium**, und zwar entweder das auf nassem Wege durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine weingeistige Lösung von Aetzkali, oder das auf trockenem Wege durch Schmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz ohne Zusatz von kohlensaurem Kali dargestellte Präparat. Es ist ein überaus kräftiges Reductionsmittel und wird bei Versuchen auf der Kohle in Verbindung mit trocknem kohlensauren Natrum, um die Schmelzbarkeit zu vermindern, angewandt und bei Versuchen im Glaskölbchen in Vermengung mit Magnesit oder kohlensaurem Kalk, um die Schmelzung ganz zu beseitigen. Man darf jedoch bei Anwendung dieses Reagens dessen grosse Giftigkeit niemals ausser Acht lassen.
3. **Soda** oder wasserleeres reines kohlensaures Natron. Es dient hauptsächlich zur Beförderung der Reduction der Metalloxyde und Schwefelmetalle auf Kohle und zur pyrochemischen Erkennung der Schwefelsäure, des Chroms und des Mangans auf Platindraht.
4. **Borax**. Gereinigter Borax, durch Erhitzen vom grössten Theile seines Wassers befreit und darauf gepulvert. Er dient als pyrochemisches Auflösungsmittel von Metalloxyden, deren besondere Wesenheit sich nur aus der dadurch der Boraxperle mitgetheilten verschiedenen Färbung erkennen lässt.

Phosphorsalz.

5. **Phosphorsalz** (*Sal microcosmicum*), ein natrium- und ammoniumhaltiges dreibasisches Phosphorsäuresalz = $NaO, AmO, HO cPO^5 + 8HO$, welches man am besten folgendermaassen bereitet: 10 Th. officinelle Phosphorsäure werden in einer Porcellanschaale bis auf die Hälfte oder den dritten Theil verdunsten gelassen, darauf mit Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction versetzt, in der noch heissen Flüssigkeit 8 Th. zerriebenes, krystallisirtes officinelles phosphorsaures Natron gelöst und die Lösung zum Krystallisiren an einen kalten Ort hingestellt. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, trocknet diese zwischen vielfachem Fliesspapier und bewahrt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe. Eine andere sehr gewöhnliche Bereitungsweise dieses Salzes besteht darin, dass man 6—7 Theile gewöhnliches phosphorsaures Natron und 1 Th. Salmiak zusammen in 2 Th. kochendem Wasser löst und die Lösung dann erkalten lässt. Phosphorsalz krystallisirt aus und Chlornatrium bleibt in der Mutterlauge, nämlich

$$HO\,2NaO, PO^5 24HO + AmCl + Aq. =$$
$$HO\,AmO\,NaO, PO^5 8HO + NaCl + Aq.$$

Es ist aber nicht leicht, das Salz auf diese Weise vollkommen frei von jeder Spur von Chlor zu gewinnen, wodurch die Anwendbarkeit desselben bei manchen Prüfungen, so z. B. bei Versuchen mit Kupferoxyd behufs der Erkennung des Chlors, beeinträchtigt wird. Eine solche Verunreinigung ist bei der ersteren Bereitungsweise nicht möglich.

Dessen Wirksamkeit als Löthrohrreagens.

Das Phosphorsalz wird bei Versuchen auf Platindraht als Auflösungs- und Flussmittel benützt. Es wird nämlich in der Hitze, wo das Ammoniak entweicht, in saures phosphorsaures Natron verwandelt, welches nun einer Säure ähnlich wirkt, salzartige Verbindungen zerlegt, die Basen oder auch die Säure, wenn diese eine Metallsäure ist, aufnimmt und damit mannigfaltig gefärbte Gläser liefert, je nach der Art des metallischen Radicals und je nachdem man die

Löthrohr-reagentien.

oxydirende oder die reducirende Flamme auf die Probe einwirken lässt. Die Beschaffenheit dieser Färbung führt ebenso wie die bei den Versuchen mit Borax zur Erkennung und Untersheidung der Oxyde. Eine weitere Anwendung von Phosphorsalz ist die mit Zuziehung von Kupferoxyd (vgl. unten), wobei es durch Borax nicht ersetzt werden kann. — Die Anwendung des Phosphorsalzes ist übrigens weniger bequem, als die des Boraxes, da es wegen seines bedeutenden Wassergehaltes ausserordentlich leicht schmilzt und von dem Platindraht abtröpfelt. Man kann sich auf die Art helfen, dass man es zuerst durch allmäliges Erhitzen auf der Kohle entwässert und nun das Oehr des Platindrahtes in die zähgewordene Masse taucht.

6. Zweifach-schwefelsaures Kali wird bei Versuchen im Glaskolben theils für sich allein, theils mit einem Zusatz von Kupferfeile oder von Manganhyperoxyd angewandt, um durch seinen Gehalt an freier Schwefelsäure aus Verbindungen gewisse Stoffe auszutreiben, die dann durch den Geruch (Essigsäure, Chlor), oder durch die Farbe ihres Dampfes (salpetrige Säure, Iod, Brom), oder durch ihre ätzende Wirkung auf das Glas (Fluorwasserstoffsäure) erkannt werden können. — Es muss vollkommen frei von Salpetersäure, als auch von Salzsäure sein und wird in solchem Zustande leicht gewonnen, indem man 2 Th. gepulvertes neutrales schwefelsaures Kali in einem Platintiegel mit 1 Th. reiner conc. Schwefelsäure übergiesst, allmälig erhitzt, bis das Ganze ruhig fliesst, und dann auf einen Porcellanscherben ausgiesst. Nach dem Erstarren wird es fein zerrieben und in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt.

7. Salpetersaures Kobaltoxydul, chemisch rein und in aufgelöstem Zustande, wird besonders zur Reaction auf Thonerde, Magnesia, Zinkoxyd und Titansäure benutzt, welche, damit befeuchtet und geglüht, gewisse charakteristische Färbungen (Thonerde: blau; Magnesia: blassroth; Zinkoxyd, Zinnoxyd und Titansäure: grün) annehmen.

8. Salpetersauses Nickeloxyd. Man gebraucht es bei Versuchen auf Platindraht zur Prüfung auf Kali, indem eine Boraxperle, welche man durch Schmelzen von mit der Nickellösung befeuchtetem Borax gewonnen, durch Kali und dessen Verbindungen mit anorganischen Säuren blau gefärbt wird. Zu diesem Zwecke ist es aber nöthig, dass das Reagens gänzlich kobaltfrei sei; man erkennt dies, wenn die damit versetzte Boraxperle braun, aber nicht bläulich gefärbt erscheint.

Pyrochemische Erkennung von Chlor, Brom und Iod.

9. Kupferoxyd wird zur Prüfung auf Chlormetalle benutzt. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von Phosphorsalz, löst darin soviel Kupferoxyd auf, dass man eine tief dunkelgrüne Perle erhält und setzt nun den Körper hinzu, der auf Chlor geprüft werden soll. Enthält die Probe Chlor, so umgiebt sich die Perle mit einer schönen blauen, in die Purpurfarbe sich ziehenden Flamme, welche so lange anhält, als noch irgend etwas Chlor übrig ist. Keine von den Mineralsäuren, welche im Mineralreihhe vorkommen, bringt etwas Aehnliches hervor, und die, deren Kupfersalze für sich selbst der Löthrohrflamme eine Farbe geben, geben keine, wenn sie zu Phosphorsalz zugefügt werden. Brommetalle geben mit Phosphorsalz und Kupferoxyd zwar auch eine blaue Flamme, aber die Farbe zieht sich nicht in's Purpurfarbene, sondern in's Grüne, besonders an den Kanten. Iodmetalle färben unter denselben Verhältnissen die Flamme schön und stark grün.

10. Chlorsilber, dessen Anwendung in neuerer Zeit von H. Gerike empfohlen worden, um bei der Prüfung vor dem Löthrohr gewisse, durch sich verflüchtigende Chlorverbindungen bedingte Flammenverbindungen besonders deutlich hervortreten zu machen. Es soll das

Chlorsilber zu diesem Zwecke mit Wasser zu einem Breie angerührt und in einem Fläschchen mit Glasstöpsel vorräthig gehalten und als Unterlage Eisendraht genommen werden (Pharmac. Centralblatt, 1855, S. 195 u. ff.)

11. Silber. Silberblech oder ein kleiner Silberspatel wird bei der Prüfung auf Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze benützt, indem man zunächst durch Schmelzen der fraglichen Substanz mit Soda auf Kohle Schwefelnatrium zu erzeugen sucht und nun das Product auf das Silber bringt und mit Wasser benetzt — bei Vorhandensein von Schwefelnatrium entsteht auf dem Silber an der Berührungsstelle ein dunkler Fleck durch Bildung von Schwefelsilber. (Der gebildete Fleck lässt sich durch befeuchtete Holzkohle oder feine Knochenasche augenblicklich wieder wegschleifen.) Silberblech.

12. Zinn in der Form von Stanniol, das man in lange, ½ Zoll breite Streifen schneidet und fest aufrollt. Es wird benützt, um in Glasflüssen (Borax- und Phosphorsalzglas) den grössten Grad von Reduction hervorzubringen, indem man zu diesem Zwecke die noch heisse Perle mit dem freien Ende des aufgerollten Zinnstreifens berührt, wodurch ein klein wenig geschmolzenes Zinn auf den Fluss abgesetzt wird, welcher dann schnell auf einen Augenblick im Reductionsfeuer umgeschmolzen wird. Man führt solchen Versuch gewöhnlich auf der Kohle aus, besonders bei Anwesenheit von Borax. Bei einiger Vorsicht kann es aber auch auf dem Platindraht geschehen. Zinn.

Ausführung der pyrochemischen Analyse.

Die pyrochemische qualitative Analyse besteht in der Ausführung gewisser, am besten in nachstehender Ordnung aufeinanderfolgender Operationen, wofern nämlich die Beschaffenheit des Prüfungsobjects, oder die Resultale einer vorangegangenen Prüfung die eine oder die andere dieser Operationen nicht ausschliesst oder überflüssig macht, und in der genauen Beobachtung der dabei vorkommenden Erscheinungen, aus denen sich das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein gewisser Stoffe und Verbindungen erkennen lässt.

I. Prüfung im Glaskolben oder in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre.

Prüfung im Glaskolben.

§ 477. 1) Man schüttet eine kleine Probe von der zu untersuchenden Substanz in den Glaskolben oder in die Glasröhre, und erhitzt denselben, ihn etwas geneigt haltend, an seinem unteren Ende zuerst schwach, am besten über der gewöhnlichen Weingeistlampe (Fig. 121) und dann allmälig stärker. — Man erfährt hierdurch, ob der fragliche Körper:

a) leicht, schwierig oder nicht schmelzbar ist,

b) verkohlt, d. h. unter Ausstossung empyreumatischer Dämpfe sich schwärzt, was darauf hinweisen würde, dass derselbe eine organische Substanz ist oder enthält, und zwar meistens eine stickstofffreie, wenn die Dämpfe sauer, eine stickstoffhaltige, wenn die Dämpfe alkalisch reagiren, was man sehr leicht mittelst Reagenspapier ermittelt;

Prüfung im Glaskolben für sich allein,

c) seine Farbe wechselt, und zwar dauernd (z. B. Bleiweiss, grüne und blaue Kupfersalze) oder nur vorübergehend (z. B. Zinkweiss, Mennige, Quecksilberoxyd);

d) unter Feuererscheinung sich zersetzt (z. B. Schiesspulver und andere derartige Feuerwerkssätze, Nitroverbindungen, vergl. S. 311);

e) wasserhaltig ist, insofern in solchem Falle Feuchtigkeit im oberen Theil der Röhre sich niederschlägt. Hierbei darf man nicht unterlassen, zu prüfen, ob dieses Wasser sauer oder alkalisch reagirt, welche letztere Erscheinung auf gleichzeitige Entwickelung von Ammoniak hinweisen würde;

f) gasige Producte abgiebt, und zwar röthlichgelbe (gewisse salpetersaure und salpetrigsaure Salze) oder farblose, zu deren Erkennung und näherer Unterscheidung man während der Erhitzung ein entzündetes Spähnchen vor der Mündung des Glaskolbens hält:

das Spähnchen brennt fort, und zwar lebhafter als ausserhalb — dies deutet auf Sauerstoffgas und demnächst auf eine Substanz, welche unter solchen Verhältnissen Sauerstoff abgiebt (Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleihyperoxyd, Antimonsäure, chlor-, brom- und iodsaure Salze);

das Spähnchen verlöscht, ohne gleichzeitig eine Entflammung innerhalb der Röhre zu bewirken — dies weist auf Kohlensäure- oder Schwefeligsäuregas und demnächst auf ein durch Hitze zersetzbares kohlensaures oder schwefelsaures (auch unterschwefelsaures) Salz hin;

das entzündete Spähnchen veranlasst eine Entflammung an der Mündung des Kolbens, dies würde z. B. mit Oxalsäure und gewissen oxalsauren Salzen eintreten, welche beim Erhitzen Kohlenoxydgas geben, welches mit blauer Flamme brennt.

g) ganz oder theilweise sublimirbar ist, und zwar ohne vorher zu schmelzen (z. B. arsenige Säure, Quecksilberchlorür, Arsenmetall), oder nach vorgängiger Schmelzung (z. B. Schwefel, Quecksilberchlorid, Iodquecksilber, Schwefelarsen, antimonige Säure).

mit Natronkalk,

2) Man vermischt eine kleine Probe von dem fraglichen Körper mit dem 4—6fachen Volum Natronkalk, schüttet diese Mischung in das Kölbchen und erhitzt über der Weingeistlampe rasch bis zum Glühen. — Man erfährt hierbei:

a) ob man einen Körper vor sich hat, welcher unter diesen Verhältnissen Ammoniak, dessen Auftreten so leicht durch den Geruch und die Wirkung auf rothes Lackmuspapier erkannt werden kann, entweder als Educt (Ammoniaksalze und ammoniakhaltige metallische Niederschläge) oder als Product (stickstoffstoffhaltige, organische Substanzen vgl. S. 302) liefert;

b) ob man es mit einem quecksilberhaltigen Körper zu thun hat, da durch Natronkalk unter diesen Verhältnissen alle quecksilberhaltigen Verbindungen unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt werden. Dieses letztere bildet dann ein graues Sublimat, welches aus kleinen Kügelchen besteht, die beim Berühren zu grösseren zusammenfliessen.

mit Cyankalium.

3) Man vermischt eine kleine Probe von dem fraglichen, durchaus trockenen Körper mit dem 10—12fachen Volum von dem völlig trockenem Gemenge aus Cyankalium und Magnesit und erhitzt in der Glasröhre bis zum Glühen — bei Anwesen-

heit einer arsenikalischen Verbindung wird metallisches Arsen aufsublimirt.

Prüfung im Glaskolben mit saurem schwefelsauren Kali,

4) Man vermischt eine Probe von dem fraglichen Körper mit dem 4—5fachen Volum gepulvertem geschmolzenen, sauren schwefelsauren Kali's, erhitzt das Gemenge in dem Glaskolben allmälig bis zum Glühen und beobachtet dabei:

a) ob sich violette Dämpfe entwickeln, welche auf die Gegenwart gewisser Iodalkalimetalle und iodsaurer Salze hinweisen würden;

b) ob orangegelbe Dämpfe, von der Anwesenheit eines Brommetalles herrührend, auftreten;

c) ob Essigsäure, durch den Geruch erkennbar, ausgetrieben wird;

d) ob eine Corrosion des Glases, im oberen Theil der Röhre wahrnehmbar, stattfindet, welche von der Anwesenheit eines Fluormetalles zeugen würde.

mit saurem schwefelsauren Kali und Kupferfeile.

5) Dieselbe Prüfung wird mit einem Zusatze von Kupferfeile zu dieser Mischung aus dem zu prüfenden Körper und dem sauren schwefelsauren Kali angestellt — das Auftreten von gelben salpetrigsauren Dämpfen weiset auf ein salpetersaures Alkalisalz hin.

mit schwefelsaurem Kali und Manganhyperoxyd.

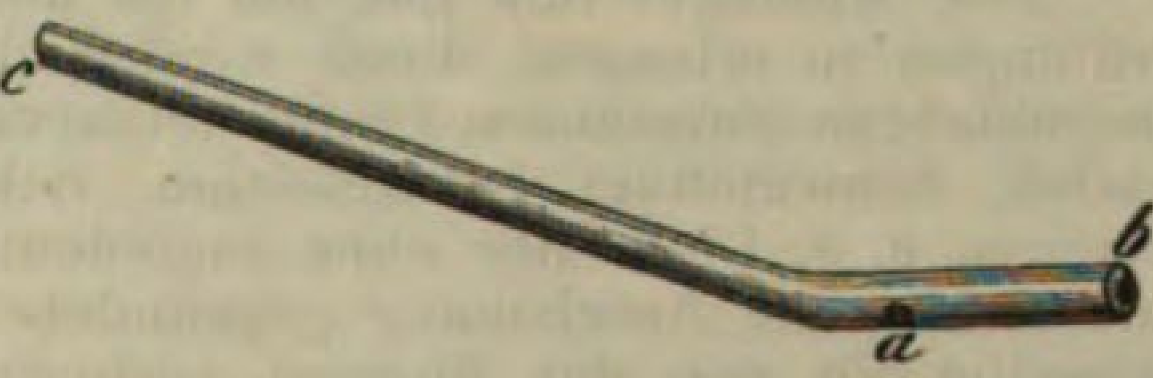
6) Dieselbe Prüfung wird mit einem Zusatze von Manganhyperoxyd zu der Mischung aus dem fraglichen Körper mit saurem schwefelsauren Kali ausgeführt — man erkennt an dem Auftreten von Chlordämpfen die Gegenwart eines unter diesen Umständen zersetzbaren Chlormetalles.

II. Prüfung in der an beiden Enden offenen Glasröhre.

Prüfung in der offenen Glasröhre.

§ 478. Der zu untersuchende Körper wird in Pulverform etwa ½ Zoll tief in die Röhre eingeschoben und diese an der Stelle, wo der Körper liegt, allmälig erhitzt. Am zweckmässigsten ist es, der Röhre die nebenstehende Form (Fig. 124) zu geben. Die Probe fällt während des Versuches nicht so leicht heraus, während durch die Richtung nach aufwärts des Theiles *a-c* der Luftzug und das stetige Eintrömen von Luft durch *a* unterhalten wird. Auf diese Weise wird eine Röstung (eine oxydirende Erhitzung) hervorgebracht, bei welcher bei Schwefelmetallen der Schwefel zu schwefeliger Säure (leicht am Geruch und an der Wirkung auf einen genässten Streifen in verdünnte Iodsäurelösung getauchten Stärkepapieres erkennbar), bei Arsenmetallen das Arsen zu arseniger Säure (sich in mikroskopischen kleinen Krystallen sublimirend), bei Antimonmetallen das Antimon zu antimoniger Säure, bei Tellurmetallen, das Tellur zu telluriger Säure

Fig. 124.



Prüfung in der offenen Röhre.

(beide in Pulverform sich anlegend) oxydirt und verflüchtigt werden. Arsenige Säure und antimonige Säure können beide von der Stelle, wo sie sich sublimirt haben, durch Erhitzen fortgetrieben werden; die tellurige Säure, welche hierbei zu kleinen Tropfen zusammenschmilzt, nur scheinbar. Unter den Schwefelmetallen wird Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt und ganz oder theilweise verflüchtigt; Schwefelquecksilber verbrennt zu schwefeliger Säure und giebt ein Sublimat von metallischem Quecksilber; Schwefelarsen giebt nebst schwefeliger Säure auch ein weisses Sublimat von arseniger Säure und nicht selten sublimirt auch gleichzeitig ein Theil des Schwefelarsens unverändert; Schwefelzinn giebt nebst schwefeliger Säure einen weissen Rauch von Zinnoxyd, welches durch stärkeres Erhitzen der Stelle, wo es sich ablagert, weder geschmolzen, noch verflüchtigt werden kann; Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelmangan geben nur schwefelige Säure aus, während nicht verflüchtigbares Metalloxyd zurückbleibt. Um aber dieses vollständig zu erreichen, muss das Rösten langsam bei allmälig gesteigerter Temperatur und gutem, durch Geneigthalten der Röhre bewirktem Luftzuge vor sich gehen, weil sich sonst auch unoxydirte flüchtige Stoffe sublimiren können und andererseits die geröstete Substanz leicht zusammensintert. Bezweckt man eine möglichst vollständige Abröstung, so muss die Substanz, nach einige Minuten langer Behandlung in der Röhre, in einen Achatmörser geschüttet, zerrieben und dann abermals geröstet werden. Dieses abwechselnde Rösten und Zerreiben wiederholt man so lange, bis keine flüchtigen Stoffe mehr entweichen. Der nicht verflüchtigbare Röstrückstand kann nun einer weiteren Prüfung durch Erhitzen mit Soda auf der Kohle oder mit Flussmitteln auf dem Platindrath unterworfen werden.

Der Röstprocess in der offenen Glasröhre.

[Der Anfänger thut gut, um die nöthige Erfahrung in dieser Art von Prüfungen zu erlangen, durch wiederholte Versuche mit bekannten, hierhergehörigen Substanzen (Schwefelquecksilber, Schwefelantimon, Schwefelzink, Schwefelblei, Schwefelzinn, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Arseneisen u. s. f.) in der eben angedeuteten Weise die nöthige Uebung und auf eigene Anschauung gegründete Sachkenntniss sich zu verschaffen. Dasselbe gilt von den übrigen vorhergehenden und nachfolgenden Prüfungen.]

III. Prüfung auf der Kohle.

Prüfung auf der Kohle.

§ 479. 1) Besteht die zu prüfende Substanz aus einer festen Masse und lässt sich erhitzen, ohne zu verknistern, so wendet man zur Probe ein kleines Stückchen an, im Gegentheil (wie z. B. bei Kochsalz und Brechweinstein) muss sie möglichst fein pulverisirt werden. Zur Prüfung legt man nun die Probe auf eine etwas vertiefte Stelle der Kohle, und zwar, wie schon früher erwähnt, auf der Seite, wo die Jahresringe auf der Kante

stehen, so dass sich die Probe nahe an dem Ende befindet, welches man der Löthrohrflamme zu nähern gedenkt, hält die Kohle horizontal und leitet zuerst eine schwache Oxydationsflamme über die Probe hin und lässt dann allmälig eine immer stärkere Hitze auf dieselbe einwirken. Zu den bemerkenswerthesten Erscheinungen, welche sich hierbei darbieten können, gehören besonders folgende: Prüfung auf der Kohle.

a) Die Substanz schmilzt, verdampft, entzündet sich und verbrennt mit russender Flamme ohne allen Rückstand oder mit nur geringem kohligen Rückstand — man hat es höchst wahrscheinlich mit einem mehr oder weniger verflüchtigbaren organischen Körper zu thun.

b) Die Substanz verbrennt mit blauer Flamme ohne Rückstand — Schwefel oder Schwefelquecksilber (Zinnober oder Quecksilbermohr) oder auch Selen, welches dabei einen widerlichen Geruch nach faulem Rettig ausstösst.

c) Die Substanz schmilzt, stösst entzündliche Dämpfe aus, bläht sich mehr oder weniger auf und verkohlt. — Man hat es mit einem nichtflüchtigen organischen Körper zu thun oder mit einem organisch-sauren Salze, dessen Säure beim Erhitzen zerstört wird, während die Base kohlensauer (die alkalischen und alkalisch-erdigen) oder säurefrei oder auch reducirt zurückbleibt und das Metall im letzteren Falle, wenn verdampfbar, verflüchtigt wird, dabei aber von Neuem sich oxydirt (mit Ausnahme des Quecksilbers) und einen Beschlag von Oxyd auf der Kohle absetzt. — Oxalsaure Salze zeigen mit Ausnahme des Verkohlens ähnliche Erscheinungen.

d) Die Substanz kommt leicht in Fluss, schon wenn die Löthrohrflamme oberflächlich darüber gerichtet wird, wird aber allmälig wieder fest und schmilzt erst bei stärkerem Feuer von Neuem. — Dies ist mit vielen Salzen, welche reich an Krystallwasser sind, der Fall.

e) Die Substanz schmilzt erst bei stärkerem Feuer, ohne Farbeänderung und ohne sich zu verflüchtigen, und zieht sich endlich in die Poren der Kohle ein. — Dieses Verhalten ist vielen Salzen mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis eigenthümlich. Bei kräftiger Einwirkung der Reductionsflamme reagirt der Rückstand gewöhnlich alkalisch und entwickelt wohl auch beim Benetzen mit verdünnter Salzsäure den Geruch nach Schwefelwasserstoff (schwefelsaure Salze).

f) Die Substanz schmilzt mehr oder weniger leicht und veranlasst dabei ein von Funkensprühen begleitetes Verbrennen der Kohle. — Man hat es mit einem salpetersauren, chlorsauren, iodsauren oder bromsauren Salze zu thun.

g) Die Substanz verpufft unmittelbar bei Annäherung der Flamme. — Man hat eine explodirende Mischung (Schiesspulver, Feuerwerkssatz) oder Verbindung (z. B. eine sogenannte Nitroverbindung oder gepaarte Salpetersäure) vor sich.

h) Die Substanz verdampft, ohne vorher zu schmelzen und ohne Beschlag zu geben. — Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd.

i) Die Substanz verdampft, ohne vorher zu schmelzen, setzt aber einen Beschlag auf die Kohle ab. Arsen, arsenige Säure,

Quecksilberchlorür, Salmiak, welche leicht anderweitig zu unterscheiden sind.

Prüfung auf der Kohle.

k) Die Substanz schmilzt, verdampft und giebt einen Beschlag. — Schwefelarsen, Quecksilberchlorid, Iodquecksilber, Chlorzinn, Chlorwismuth, Chlorblei, Chlorzink, nicht minder auch die Chlor-, Brom- und Iodalkalimetalle, welche alle anderweitig ebenfalls leicht unterschieden werden können.

l) Die Substanz ist weiss, schmilzt schwer oder auch gar nicht, ändert auch ihre Farbe nicht und giebt keinen Beschlag. — Dieses Verhalten ist der Kieselsäure, vielen kieselsauren Salzen, der Thon- und Talkerde, den alkalischen Erden, welche letztere dabei mit intensivem Lichte erglühen, und mehreren alkalisch-erdigen Salzen eigenthümlich.

m) Die Substanz ist farbig, scheint keine Veränderung zu erleiden, ausser etwa dunkler oder heller von Farbe zu werden, schmilzt und raucht nicht, giebt auch keinen Beschlag. — Dieses Verhalten zeichnet manche Metalloxyde aus, so die Oxyde des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Chroms.

n) Die Substanz ist unschmelzbar, unveränderlich im Oxydationsfeuer; giebt im Reductionsfeuer zwar kein Metallkorn, aber einen Rauch, welcher dann die Kohle beschlägt. — Dies ist besonders mit Zinkoxyd (und den oxydirten zinkischen Erzen) und Cadmiumoxyd der Fall, welche durch die innere Flamme zu Metall reducirt werden, dessen Dampf sich von Neuem oxydirend den Beschlag auf der Kohle veranlasst.

Der Zinkbeschlag befindet sich nahe an der Probe, ist in der Wärme gelb und nach völligem Erkalten weiss. Erhitzt man ihn mit der Oxydationsflamme, so leuchtet er, lässt sich aber nicht verflüchtigen, weil die glühende Stelle der Kohle, auf welcher er liegt, nicht hinreichend ist, eine Reduction zu bewirken. Selbst bei Anwendung der Reductionsflamme geschieht die Verflüchtigung nur langsam.

Der Cadmiumbeschlag erscheint nach völliger Abkühlung rothbraun, in dünnen Lagen orangegelb, lässt sich, da das Cadmiumoxyd ziemlich leicht reducirbar und das Metall sehr flüchtig ist, in jeder Flamme forttreiben, giebt aber dabei keinen farbigen Schein.

o) Die Substanz schmilzt oder schmilzt nicht, giebt aber im Reductionsfeuer Metallkörner und einen Beschlag. — Dies ist mit vielen Blei-, Wismuth- und Antimonverbindungen der Fall.

Die Bleikörner sind weich. Der Beschlag ist in der Wärme dunkelcitronengelb, nach dem Erkalten schwefelgelb, verändert im Oxydationsfeuer seine Stelle, weil das Bleioxyd durch die bis zum Glühen erhitzte Kohle reducirt, das reducirte Blei aber sofort wieder verflüchtigt und dabei von Neuem oxydirt wird. Lässt man die Reductionsflamme auf den Beschlag einwirken, so geschieht zwar Dasselbe, es lässt sich aber dabei ein azurblauer Schein wahrnehmen. Bei manchen Bleiverbindungen erscheint oberhalb des gelben Beschlages auch ein weisser. Dies ist besonders beim Schwefelblei der Fall, welches einen weissen Beschlag von schwefelsaurem Bleioxyd giebt.

Die Wismuthkörner sind nach dem Erkalten spröde. Der Beschlag ist in der Wärme dunkelorangegelb, nach dem Erkalten citronengelb. Er lässt sich wie der Bleibeschlag und aus demselben Grunde mit jeder Löthrohrflamme von einer Stelle zur andern treiben, besitzt aber nicht die Eigenschaft, im Re-

ductionsfeuer seine Stelle mit einem farbigen Scheine zu verlassen.

Die Antimonkörner sind nach dem Erkalten spröde. Der Beschlag ist weiss, ziemlich weit von der Probe entfernt, lässt sich durch gelindes Erwärmen mit der Oxydationsflamme leicht von einer Stelle zur andern treiben, ohne einen farbigen Schein von sich zu geben; leitet man aber die Reductionsflamme darauf, so verändert er seine Lage mit einem schwach grünlichblauen Scheine. Prüfung auf der Kohle.

p) Die Substanz schmilzt oder schmilzt auch nicht, giebt im Reductionsfeuer Metall, aber keinen Beschlag. — Dahin gehören die Oxyde des Zinns, Kupfers, Silbers, Goldes und Platins.

Die Oxyde des Zinns sind schwarz (Zinnoxydul) oder weiss (Zinnoxyd), das erstere fängt beim ersten Erwärmen Feuer und verglimmt zu weissem Zinnoxyd. Dieses schmilzt nicht, wird aber bei starkem und gut geleitetem Reductionsfeuer, obwohl schwierig, zu Metall reducirt.

Die Oxyde des Kupfers sind roth (Kupferoxydul) oder schwarz (Kupferoxyd), schmelzen im Reductionsfeuer zu einer schwarzen Kugel, die sich bald auf der Kohle ausbreitet und auf der unteren Seite reducirt wird. Im Reductionsfeuer wird das Oxyd reducirt und leuchtet dann mit dem metallischen Glanze des Kupfers; sobald aber das Blasen aufhört, oxydirt sich die Oberfläche des Metalles wieder augenblicklich und wird schwarz oder braun. Bei starker Hitze schmilzt es zu einem Kupferkorn.

Das Silberoxyd ist braun oder schwarz, wird durch jede Flamme leicht reducirt, das reducirte Metall schmilzt bei verstärktem Feuer zu einem silberglänzenden Korne, ohne weitere Veränderung zu erleiden. Mehr oder weniger ähnlich verhalten sich die meisten Silbersalze, mehrentheils aber nach vorgängigem Schmelzen.

Die Oxyde des Goldes und Platins, und ebenso deren Verbindungen mit Schwefel, Chlor, Iod, Brom und Cyan, werden in der Flamme reducirt; das Gold schmilzt zu einem Korne, das Platin bleibt ungeschmolzen.

(Ueber das Verhalten metallischer Substanzen beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre vergl. § 495.)

2) Wenn die Erhitzung der fraglichen Substanz auf der Kohle für sich allein kein befriedigendes Resultat ergiebt, so wird etwas davon im gepulverten Zustande mit Soda (trockenem kohlensauren Natron) gemengt, das Gemenge etwas angefeuchtet auf die Kohle gebracht, darauf zuerst schwach erhitzt, um zunächst die Feuchtigkeit auszutreiben, dann aber die Temperatur zur möglichst grössten Höhe gesteigert, indem man zunächst die Reductionsflamme und dann die Oxydationsflamme wirken lässt. Hat man bei der Prüfung mit Soda auf der Kohle vorzugsweise eine Reduction im Auge, und gehört die Substanz, welche man auf diesem Wege erkennen will, zu den schwierig reducirbaren (z. B. Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Zinnoxyd), so ist es sehr vortheilhaft, die Soda im Verein mit etwas Cyankalium anzuwenden. Es wird dadurch die Reduction in hohem Grade erleichtert. Prüfung auf der Kohle mit Soda.

Prüfung auf Kohle mit Soda.

a) Die Substanz wird von der Soda aufgenommen, schmilzt und zieht sich in die Kohle ein. — Die Reaction findet mit den Kali-, Natron-, Baryt- und Strontiansalzen statt. Waren die genannten Basen mit Schwefelsäure verbunden, so entsteht im Reductionsfeuer Schwefelnatrium, welches leicht erkannt wird, wenn man das mit einem Messer ausgeschnittene Stück der Kohle, welches die geschmolzene Probe enthält, auf Silberblech legt und mit etwas Wasser befeuchtet, — bei Gegenwart von Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer oder dunkelgelber Flecken auf dem Silber durch Bildung von Schwefelsilber. Dieselbe Reaction auf Silber rufen natürlicherweise auch Schwefelmetalle hervor, wenn sie mit Soda auf der Kohle geschmolzen werden. Auch verhalten sich in gleicher Weise selensaure Salze und Selenmetalle.

b) Die Substanz wird von der Soda nicht aufgenommen, welche für sich allein schmilzt, in die Poren der Kohle eindringt und die fragliche Substanz zurücklässt. So verhalten sich Kalk-, Talk- und Thonerde und deren Salze.

c) Die Substanz wird von der Soda unter starkem Brausen gelöst und bildet ein farbloses klares Glas. Dieses Verhalten zeichnet besonders die Kieselsäure aus, doch darf die Soda nicht in zu grossem Uebermaasse angewandt werden. Wolframsäure und Molybdänsäure werden zwar ebenfalls von der Soda unter Brausen aufgenommen, die entstehenden Salze werden aber von der Kohle eingesogen. Titansäure schmilzt mit Soda ebenfalls zur Perle, diese wird aber beim Erkalten undurchsichtig und krystallinisch.

d) Die Substanz wird von der Soda zu einer farbigen undurchsichtigen Perle aufgenommen. Dies ist besenders mit Mangan- und Chromverbindungen der Fall und tritt besonders bei der Prüfung auf dem Platindraht sehr charakteristisch hervor, vgl. S. 735 ff.

e) Die Substanz giebt im kräftigen Reductionsfeuer ein nach dem Erkalten hämmerbares Metallkorn, aber keinen Beschlag. Dies ist mit den Zinn-, Kupfer-, Silber- und Goldverbindungen der Fall. Die weitere Prüfung des Metallkorns unterliegt keiner Schwierigkeit.

f) Die Substanz giebt ein Metallkorn, und gleichzeitig auch einen Beschlag auf der Kohle. Dies ist mit den Blei-, Wismuth- und Antimonverbindungen der Fall (vgl. S. 730).

g) Die Substanz giebt zwar kein Metallkorn, aber einen Beschlag auf der Kohle. Dies weiset auf Arsen, Zink und Cadmium hin (vgl. S. 730).

h) Die Substanz giebt keinen Beschlag, auch kein Metallkorn, aber ein metallisches Pulver, welches vom Magnet angezogen wird. Dies weiset auf Eisen, Nickel oder Kobalt. Man erkennt das Vorhandensein von reducirtem Metall, gleichviel von diesem oder dem *sub e* und *f* erwähnten, überhaupt am deutlichsten, wenn man das ganze mit Soda durchschmolzene Kohlenstück losbricht, es in einem Achatmörser zu Pulver zerreibt und das Pulver vorsichtig einer Schlämmung unterwirft. Die ungeschmeidigen Metalle bleiben hierbei als metallisch glänzendes Pulver, die geschmeidigen als breitgedrückte Stückchen und Flitterchen zurück.

IV. Prüfung auf Platindraht.

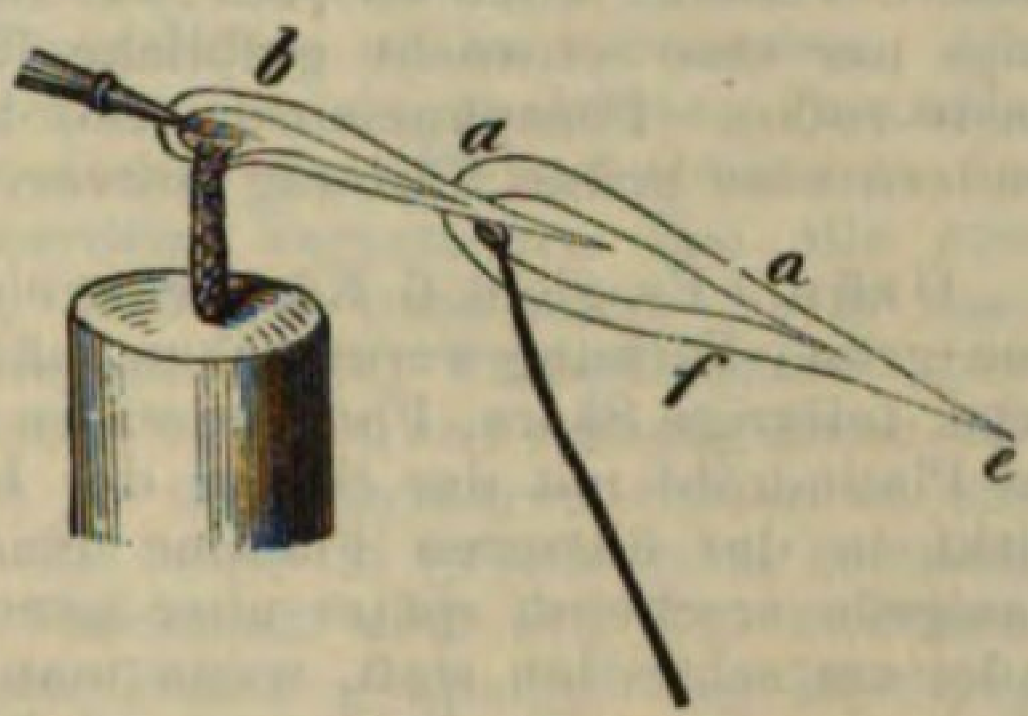
Prüfung auf Platindraht.

§ 480. Die Prüfung auf dem Platindrahte wird, wie schon erwähnt, meistens nur mit Substanzen vorgenommen, von denen

durch vorangegangene Versuche bereits ermittelt ist, dass sie keine leicht reducirbaren Metalle enthalten, und zwar:

1) mit der zu prüfenden Substanz allein, um zunächst Versuche auf Färbung der äusseren Löthrohrflamme anzustellen, indem man das Oehr des Platindrathes durch Eintauchen in destillirtes Wasser befeuchtet, darauf in die fein gepulverte Substanz taucht, so dass etwas davon daran haften bleibt, und dieses dann der Einwirkung der äussersten Spitze der blauen Flamme aussetzt (Fig. 125). Die Flamme verlängert sich hierbei bedeutend, wird breiter und nimmt die Form *a d e f* an. Dieser Theil aber ist es, welcher durch gewisse Substanzen bestimmte Färbungen annimmt, die man am deutlichsten wahrnimmt, wenn man bei Anstellung des Versuches dem einfallenden äusseren Lichte den Rücken zukehrt. — Diese Färbungen sind: Prüfung auf Platindrath allein.

Fig. 125.



Gelb. Natron und dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, besitzen die Eigenschaft, die äussere Flamme zu vergrössern und dieselbe intensiv röthlichgelb zu färben. — Eine beigemengte Menge anderer Salze, deren Basen die äussere Flamme ebenfalls, jedoch nicht so intensiv, färben, wie Natron, hebt diese Eigenschaft nicht auf. Dabei vorkommende Flammenfärbungen.

Violett. Kali, so wie die meisten seiner Salze (borsaures und phosphorsaures Kali ausgenommen), wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, färben die äussere Flamme deutlich violett. Ist jedoch einem solchen Salze nur eine äusserst geringe Menge eines Natronsalzes beigemischt, so wird diese Reaction insoweit verändert, dass man zwar in der Nähe der Probe noch recht deutlich eine schwachviolette Färbung wahrnehmen kann, weiter entfernt sich jedoch eine intensiv röthlichgelbe Färbung von Natron zeigt. Beträgt die Beimischung eines Natronsalzes schon einige Procent, so wird die Reaction auf Kali schon ganz aufgehoben, indem dann nur eine röthlichgelbe Färbung wahrgenommen werden kann. Durch die Gegenwart einer nicht ganz geringen Menge eines Lithionsalzes wird die Reaction auf Kali ebenfalls unterdrückt.

Roth. Es giebt drei Körper, welche der äusseren Flamme eine carmoisinrothe Farbe ertheilen, nämlich Lithion, Strontian und Kalk. — Lithion und dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, färben die äussere Flamme schön und stark carminroth; am stärksten färbt Chlorlithium. Beträchtliche Beimengungen von Kalisalzen verhindern diese Färbung nicht, sie bekommt dadurch höchstens einen Schein in's Violette, dagegen sind schon kleine Mengen von Natronsalzen im Stande, die carminrothe Färbung in eine gelblichrothe umzuändern. — Strontiansalze, besonders Chlorstrontium, auf Platindraht in der blauen Flamme geschmolzen, bringt sogleich eine intensiv rothe Färbung in der äusseren Flamme hervor. Manche Strontiansalze (z. B. kohlensaures und schwefelsaures Strontian) färben, wenn sie in der Pincette der Spitze der blauen Flamme ausge-

Rothe Färbung der Flamme.

setzt werden, die äussere Flamme Anfangs schwach gelblich, später aber carminroth. Die Gegenwart von Baryt hebt die Reaction des Strontians auf. — Kalksalze, namentlich Chlorcalcium, färbt die äussere Flamme roth, jedoch nicht so intensiv wie Chlorstrontium. Die meisten reinen Kalkspathe und dichten Kalksteine bringen Anfangs eine schwache gelbliche Färbung in der äusseren Flamme hervor, später aber, wenn die Kohlensäure entfernt ist, tritt eine rothe Färbung ein, aber weniger intensiv als beim kohlensauren Strontian. Die Gegenwart von Baryt hebt die Reaction auf Kalk auf. Flussspath färbt, während er schmilzt, die äussere Flamme eben so roth wie reiner Kalkspath. Gyps bewirkt Anfangs nur eine schwache gelbliche Färbung, später aber eine wenig intensiv rothe. Phosphorsaurer und borsaurer Kalk bringen keine rothe, sondern eine grüne Färbung hervor.

Grüne Färbung der Flamme.

Grün. Es giebt 6 Körper, welche in der äusseren Löthrohrflamme eine grüne Färbung verursachen, nämlich Baryt, Molybdänsäure, Kupferoxyd, tellurige Säure, Phosphorsäure und Borsäure. Baryt: Chlorbaryum auf Platindraht mit der Spitze der blauen Flamme flüssig erhalten, bewirkt in der äusseren Flamme eine grüne Färbung, die Anfangs nur blassgrün erscheint, später aber intensiv gelblichgrün wird. Die Färbung findet am schönsten statt, wenn man nur sehr wenig von dem Salze, wodurch eine intensive Erhitzung möglich wird, zur Probe verwendet. Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt färben, wenn sie in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme stark erhitzt werden, die äussere Flamme ebenfalls gelblichgrün, jedoch nicht ganz so intensiv wie Chlorbaryum. Durch die Gegenwart von Kalk wird die Reaction nicht aufgehoben. — Molybdänsäure oder auch Molybdänoxyd, auf dem Platindraht mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt, färben die äussere Flamme gelblichgrün, ganz ähnlich wie Baryt. Erhitzt man von einem dünnen Blättchen des natürlichen Schwefelmolybdäns, welches man mit der Pincette festhält, die eine scharfe Kante mit der Spitze der blauen Flamme, so wird, ohne dass eine Schmelzung erfolgt, die äussere von sich bildender Molybdänsäure sogleich gelblichgrün gefärbt. — Kupferoxyd, sowohl für sich, als auch in Verbindung mit einigen Säuren, die selbst keine Färbung verursachen, bringt in der äusseren Flamme eine smaragdgrüne Färbung hervor, z. B. kohlensaures, essigsaures, salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd, ebenso das Kupferiodür. Bromkupfer dagegen färbt grünlichblau und Chlorkupfer intensiv azurblau. Phosphorsaures Kupferoxyd färbt nicht, wohl aber das arsensaure und kieselsaure Kupferoxyd in den natürlich vorkommenden Verbindungen. — Phosphorsäure und phosphorsaure Salze bringen theils für sich, theils mit Schwefelsäure befeuchtet, eine blaugrüne Färbung in der äusseren Löthrohrflamme hervor. Diese von Fuchs angegebene Reaction ist so sicher, dass man bei gehöriger Vorsicht noch sehr kleine Mengen von Phosphorsäure in Mineralkörpern entdecken kann, wenn man solche im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure befeuchtet, die teigige Masse in das Oehr des Platindrahtes streicht und mit der Spitze der blauen Löthrohrflamme erhitzt. Enthalten die Salze Wasser, so muss man dasselbe erst auf der Kohle durch Glühen oder Schmelzen einer kleinen Probe mit Hilfe der Löthrohrflamme entfernen, hierauf diese entwässerte Probe pulvern, mit Schwefelsäure befeuchten und auf Platindraht der blauen Löthrohrflamme aussetzen. Enthält die Verbindung Natron, so wird während der Zeit, wo durch Einwirkung der Schwefelsäure die gebundene Phosphorsäure frei wird, die äussere Flamme zwar ganz deutlich blaugrün gefärbt, später aber erfolgt eine röthlichgelbe Farbe vom Natron. Da die bläulichgrüne Färbung bisweilen nur kurze Zeit dauert, so muss man, sowie man die Probe der Spitze der blauen Flamme nähert, sogleich beobachten, ob die äussere Flamme bläulichgrün gefärbt wird oder nicht. Phosphorsaures Bleioxyd, auch das im Mineralreiche vorkommende, färbt für sich den

äusseren Saum der von Bleioxyd blau gefärbten Flamme ausdauernd grün. Borsäure färbt, wenn sie in dem Oehr des Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen wird, die äussere Flamme hoch gelblichgrün. Ist jedoch die Säure nicht frei von Natron, so entsteht in der äusseren Flamme eine grüne Farbe, die mit mehr oder weniger Gelb gemischt ist. Borax bringt für sich allein keine grüne, sondern eine gelbe Färbung hervor. Wird dieses Salz aber nach dem Schmelzen, um das Wasser zu entfernen, pulverisirt, mit Schwefelsäure befeuchtet und dann der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt, so erfolgt auf kurze Zeit eine intensiv grüne Färbung, welche aber bald in Gelb sich umändert, sobald keine freie Schwefelsäure mehr vorhanden. Die Borsäure enthaltenden Mineralien, wenn sie im feingepulverten Zustande, mit Schwefelsäure befeuchtet, in dem Oehre des Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt werden, verursachen fast alle eine grüne Färbung der äusseren Flamme, natürlich muss man, bevor man auf Borsäure schliesst, von der Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugt sein und umgekehrt. Eine andere, von Turner angegebene Methode, vor dem Löthrohr die Borsäure in den borsauren Salzen zu entdecken, besteht in Folgendem: Die Probe wird im gepulvertem Zustande mit 3 4 Th. von einem aus 1 Th. Flussspath und $4^1/_2$ Th. zweifachschwefelsaurem Kali zusammengesetzten Flusse gemengt, die Mischung mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt und dieser in das Oehr eines Platindrahtes gestrichen und dann innerhalb der blauen Flamme zusammengeschmolzen. Während des Schmelzens der Masse färbt sich die äussere Flamme rund herum durch sich verflüchtigendes Fluorbor blass gelblichgrün.

Grüne Färbung der Flamme.

Blau. Es giebt mehrere Körper, welche, wenn sie mit der blauen Flamme erhitzt oder geschmolzen werden, die äussere Flamme blau färben. Einige Arsenverbindungen, namentlich Arsenmetall, arsenige Säure, Arsensäure-Salze, wenn ihre Basen keine Färbung der Flamme hervorbringen, und Arsenmetalle färben die äussere Flamme blau, wenn sie mit der Spitze der innern berührt werden. Antimonverbindungen färben auf gleiche Weise die Löthrohrflamme grünlichblau, aber minder intensiv, als die Arsenverbindungen. Bleiverbindungen, namentlich der Bleibeschlag auf Kohle, ertheilen der äusseren Flamme eine azurblaue Färbung, ebenso Selen und Selenverbindungen und Chlorkupfer (vgl. S. 724); Tellurverbindungen geben eine blaugrüne, Bromkupfer eine grünlichblaue. —

Blaue Färbung der Flamme.

2) Unter Zuziehung von Soda (wasserleerem kohlensauren Natron). Man schmilzt zunächst eine Perle von Soda auf dem Oehre des Platindrathes, fügt dann dazu eine geringe Menge von dem zu prüfenden Körper, indem man die Sodaperle etwas benetzt und dann damit die gepulverte Substanz berührt, und schmilzt hierauf von Neuem um, indem man zunächst die äussere, und darauf die innere Flamme auf die Probe richtet und beobachtet, welche Färbungen der Perle hierbei abwechselnd zum Vorschein kommen. — Besonders sind es aber Mangan und Chrom und auch wohl schwefelsaure Salze, welche man auf diesem Wege zu erkennen sucht.

Prüfung auf Platindraht mit Soda.

Mangan. Wird von irgend einer Manganverbindung eine kleine Probe zu einer auf dem Oehre des Platindrahtes geschmolzenen Sodaperle zugefügt, die Perle darauf im Oxydationsfeuer umgeschmolzen, so erscheint dieselbe nach dem Erkalten durch Bildung von mangansaurem Natron blaugrün gefärbt. Im Reductionsfeuer verschwindet die Reaction.

Prüfung auf Platindrath mit Soda.

Chrom. Chromverbindungen färben in der äusseren Flamme die Sodaperle durch Bildung von chromsaurem Natron gelb; wird die gelbe Perle dann im Reductionsfeuer behandelt, so erscheint sie nach dem Erkalten grün.

Schwefelsaure Salze. In Salzen, deren Basen keine Färbung in Glasflüssen hervorbringen, lässt sich bei Anwendung von Soda und des Platindrahtes die Schwefelsäure auch auf die Weise auffinden, dass man sich zunächst mittelst Soda und Kieselsäure (feingepulvertem Bergkrystall) eine Glasperle bildet, die nach der Behandlung im Reductionsfeuer, zum Beweise der Reinheit der Materialien, farblos erscheinen muss, hierauf diese Glasperle mit einer geringen Menge des zu prüfenden Salzes im Reductionsfeuer zusammenschmilzt und Acht giebt, mit welcher Farbe das Glas erkaltet. Die Schwefelsäure wird nämlich hierbei reducirt, es bildet sich Schwefelnatrium und dieses verursacht in dem Glase eine gelbe bis dunkelrothe Farbe, je nachdem der Gehalt an Schwefelsäure gering oder bedeutend ist.

mit Borax.

3) Mit Zuziehung von Borax. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrathes eine Perle von Borax, welche nach der Abkühlung vollkommen durchsichtig und farblos erscheinen muss, fügt dann in derselben Weise, wie im Vorhergehenden unter 2) angegeben, zunächst eine sehr geringe Menge von der zu prüfenden Substanz hinzu, schmilzt von Neuem um, indem man successiv die äussere und die innere Flamme auf die Perle einwirken lässt und beobachtet die hierbei zum Vorschein kommenden Färbungen der Perle. Besonders sind es Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran, Kupfer, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Chrom, welche hierbei derartige charakteristische Reactionen zeigen.

Eisenverbindungen. Das Glas wird im Oxydationsfeuer von einem geringen Zusatze warm gelb, kalt farblos; von einem grösseren Zusatze warm roth und unter der Abkühlung gelb, und von einem noch grösseren Zusatze warm dunkelroth und nach dem Erkalten dunkelgelb. Im Reductionsfeuer wird das Glas bouteillengrün, bei Zusatz von etwas Zinn vitriolgrün.

Manganverbindungen. Im Oxydationsfeuer erscheint das Glas warm violett, kalt roth mit einem Stich ins Violette. Ein starker Zusatz bringt ein Glas hervor, welches ganz schwarz aussieht, platt gedrückt aber durchsichtig ist. Im Reductionsfeuer wird gefärbtes Glas ganz farblos; ist es sehr dunkel, so geschieht die Reduction am leichtesten durch Zusatz von etwas Zinn.

Kobaltverbindungen färben im Oxydations- und Reductionsfeuer sehr intensiv blau.

Nickelverbindungen. Ein geringer Zusatz giebt in der äusseren Flamme ein Glas, das in der Wärme violett und nach der Abkühlung blassrothbraun, von einem grösseren Zusatze in der Wärme dunkelviolett und nach der Abkühlung rothbraun erscheint. Ein Zusatz von salpetersaurem Kali verändert die Farbe ins Blaue oder Purpurfarbene (Unterschied vom Eisen). In der innern Flamme wird das Glas grau und trübe oder ganz undurchsichtig von fein zertheiltem metallischen Nickel. War die Nickelverbindung kobalthaltig, so kommt nur die blaue Farbe des Kobaltglases zum Vorschein, da Kobaltoxyd weder durch die Reductionsflamme allein, noch auch durch einen Zusatz von Zinn reducirt wird.

Uranverbindungen verhalten sich im Oxydations- und Reductionsfeuer dem Eisen ähnlich, doch sind die Farben etwas heller.

Prüfung auf Platindraht mit Borax.

Kupferverbindungen. Ein geringer Zusatz giebt im Oxydationsfeuer ein Glas, das in der Wärme grün ist und unter der Abkühlung blau wird. Von einem grossen Zusatz ist das Glas in der Wärme so dunkelgrün, dass es undurchsichtig erscheint, unter der Abkühlung aber wird es durchsichtig und grünlichblau. Im Reductionsfeuer wird das Glas bei einer gewissen Sättigung bald farblos, aber im Augenblicke des Gestehens nimmt es eine rothe Farbe an und wird undurchsichtig. Diese Reaction geht besonders bei einem Zusatze von Zinn leicht vor sich.

Wolframsäure wird vom Boraxglase im Oxydationsfeuer leicht zur farblosen Perle gelöst. Bei einem grossen Zusatze ist das Glas warm gelb, bei noch grösserem Zusatze wird es unter der Abkühluug emailartig. Im Reductionsfeuer wird bei einem geringen Zusatze das Glas nicht verändert, bei einem grösseren wird es gelb, bei einem noch grösseren in der Wärme dunkelgelb und unter der Abkühlung gelblichbraun.

Molybdänsäure wird zum klaren Glase gelöst, das von einem grossen Zusatze in der Wärme gelb und nach dem Erkalten farblos, von einem noch grösseren Zusatze in der Wärme dunkelgelb und beim Erkalten opalartig wird. Ein noch grösserer Zusatz giebt ein in der Wärme dunkelrothes und nach dem Erkalten emailbläulichgrünes Glas. Im Reductionsfeuer wird das in der äusseren Flamme behandelte Glas bei nicht zu grossem Zusatze braun und bei einem grösseren ganz undurchsichtig.

Vanadinsäure wird zu klarem Glase gelöst, das von einem geringen Zusatze farblos und von einem grösseren gelb ist. Im Reductionsfeuer verändert sich das gelbe Glas so, dass es noch heiss bräunlich erscheint und unter Abkühlung schön grasgrün wird.

Chromoxyd. Von einem geringen Zusatze erscheint das Glas im Oxydationsfeuer warm gelb, kalt gelbgrün; von einem grösseren Zusatze warm dunkelroth, unter der Abkühlung gelb und wenn es kalt ist, schön grün. Im Reductionsfeuer erscheint das wenig gesättigte Glas warm und kalt schön grün. Von einem grösseren Zusatze ist es rein smaragdgrün. Ein Zusatz von Zinn bringt keine Veränderung hervor.

4. Mit Zuziehung von Phosphorsalz. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Probe von Phosphorsalz, was wegen der Leichtflüssigkeit des Phosphorsalzes weniger leicht ist, als bei Anwendung von Borax. Man erhitzt zunächst das Oehr des Drahtes bis zum Glühen, bringt dasselbe zuerst mit einem kleinen Korne von dem Salze in Berührung, welches sogleich hängen bleibt, und schmilzt dieses an; darauf berührt man ein grösseres Korn und schmilzt auch dieses zu Glas und fährt in der Weise noch einige Male fort, bis man eine Perle von hinreichendem Umfange erhalten hat, oder man verfährt, wie S. 724 angegeben. Auf die Phosphorsalzperle bringt man nun eine kleine Probe von der zu prüfenden Substanz und verfährt damit, wie bei Anwendung des Boraxes. Es sind auch hier die obengenannten Metalloxyde, um deren Erkennung durch die verschiedenen Färbungen, die sie der Phosphorsalzperle in der äusseren und inneren Flamme ertheilen, es sich handelt. Doch wird das Phosphorsalz auch zur Erkennung der Kieselsäure, und in Verbindung mit Kupferoxyd zur Erkennung der Chlorverbindungen benutzt.

mit Phosphorsalz.

Prüfung auf Platindraht mit Phosphorsalz.

Eisenverbindungen. Das Glas wird im Oxydationsfeuer von einem gewissen Zusatze gelblichroth, unter der Abkühlung aber zuerst gelb, dann grünlich und endlich farblos; von einem grösseren Zusatze warm dunkelroth unter, Abkühlung braunroth, dann schmutzig-grün und wenn es ganz kalt ist, bräunlichroth. Die Farben verschwinden unter der Abkühlung weit eher als im Boraxglase. Im Reductionsfeuer scheint bei einem geringen Zusatze das Glas nicht verändert zu werden, bei einem grösseren erscheint es in der Wärme roth und wird unter der Abkühlung gelb, dann grünlich und nach völligem Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas beim Erkalten grün und zuletzt farblos.

Manganverbindungen geben im Oxydationsfeuer bei kleinem Zusatze ein violettes, bei grossem Zusatze ein so dunkles Glas, dass es undurchsichtig erscheint. Hält das Glas sehr wenig Mangan aufgelöst, so dass es farblos erscheint, so wird durch Zusatz von etwas Salpeter die Farbe hervorgebracht. Im Reductionsfeuer wird das gefärbte Glas sogleich farblos.

Kobaltverbindungen verhalten sich mit Phosphorsalz ähnlich wie mit Borax, nur ist die Färbung weniger intensiv.

Nickelverbindungen werden im Oxydationsfeuer zu einem röthlichen Glase aufgelöst, das unter der Abkühlung gelb wird. Von einem grösseren Zusatz erscheint das Glas in der Wärme braunroth und nach dem Erkalten röthlichgelb. Im Reductionsfeuer tritt keine Veränderung ein, durch einen Zusatz von Zinn wird aber das Nickel nach einer Weile reducirt und die Farbe verschwindet.

Uranverbindungen werden im Oxydationsfeuer zum klaren, gelben Glase gelöst, dessen Farbe unter der Abkühlung gelbgrün wird. In der innern Flamme wird das Glas schön grün und unter der Abkühlung noch schöner und reiner grün.

Kupferverbindungen verhalten sich mit Phosphorsalz wie mit Borax.

Wolframsäure ist im Oxydationsfeuer zum klaren Glase löslich, das erst bei starker Sättigung in der Wärme gelb erscheint. Im Reductionsfeuer wird das Glas rein blau. Enthält die Wolframsäure Eisen, so wird das Glas unter der Abkühlung braunroth, durch Zinn aber blau oder grün, wenn der Eisengehalt sehr bedeutend ist.

Molybdänsäure ist im Oxydationsfeuer zum klaren Glase löslich, das von einem mässigen Zusatze in der Wärme gelbgrün ist und unter der Abkühlung beinahe farblos wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas ganz dunkel schmutziggrün gefärbt, bekommt aber nach der Abkühlung eine schöne grüne Farbe.

Vanadinsäure und Chromoxyd verhalten sich mit Phosphorsalz fast ganz so wie mit Borax.

Kieselsäure. Die Kieselsäure wird durch Phosphorsalz nicht gelöst, deren Verbindungen mit Basen werden aber beim Schmelzen mit Phosphorsalz zerlegt; die Basen werden aufgelöst, während die abgeschiedene Kieselsäure als eine halbdurchsichtige Masse in der Perle schwimmt. Man kann sie besser bemerken, so lange das Glas noch heiss ist, als nach dem Erkalten, besonders wenn die Basen von der Art sind, dass sie nach ihrer Auflösung in Phosphorsalz ein nach dem Erkalten opalisirendes Glas geben, wie z. B. Blei-, Zink- und Cadmiumoxyd.

Chlormetalle. Ueber die Anwendung einer mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle zur Erkennung von Chlormetallen ist bereits S. 724 das Erforderliche angeführt.

5. Mit Zuziehung von salpetersaurem Kobaltoxyd. Die Anwendung dieses Reagens ist auf weisse Substanzen be-

schränkt, von denen man durch vorgängige Versuche auf der Kohle erkannt hat, dass sie keine leicht reducirbaren Metalle enthalten. Um den Versuch anzustellen, bringt man einen Tropfen von dem verdünnten Reagens auf eine Glasplatte, fügt etwas von der fraglichen Substanz zu, so dass eine breiige Mischung entsteht, welche man mit dem Oehre des Platindrahtes aufnimmt und nun der äusseren Flamme aussetzt. Die Probe giebt: Prüfungen auf Platindraht mit Kobaltsolution.

ein blaues Glas mit den alkalischen Phosphorsäure-, Borsäure- und Kieselsäure-Salzen;

eine nicht geschmolzene blaue Masse mit der Thonerde und mehreren ihrer Verbindungen;

eine schön grün gefärbte Masse mit Zinkoxyd und mehreren seiner Verbindungen (vgl. S. 610).

eine grünlichblaue Masse mit Zinnoxyd;

eine hellfleischrothe Masse mit Talkerde und mehreren ihrer Verbindungen;

eine grauschwarze Masse mit der Strontian- und Kalkerde.

C. Chemische qualitative Analyse auf nassem Wege.

§ 481. Die hydrochemische Prüfung beginnt zunächst damit, dass man die fragliche Substanz, falls dieselbe fest ist, in den flüssigen Zustand überzuführen sucht, indem man sie der successiven Einwirkung bestimmter flüssiger Auflösungsmittel (Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Königswasser) aussetzt, die Erscheinungen, welche sich hierbei kundgeben, genau beobachtet und berücksichtigt, und die gewonnene Lösung nun successiv oder portionenweise mit bestimmten, zunächst allgemeinen und dann speciellen Reagentien prüft. Man bezeichnet nämlich ein Reagens als ein allgemeines, wenn es auf eine ganze Gruppe von Stoffen hinweist (z. B. Chlor- und Schwefelwasserstoff), als ein specielles, wenn es zur Erkennung bestimmter einzelner Körper, deren mögliches Vorhandensein durch das erstere nachgewiesen, dient (z. B. Blutlaugensalz). Bei der Untersuchung von möglicherweise aus mehreren Bestand- oder Gemengtheilen bestehenden Substanzen darf jedoch die Anwendung der Reagentien, besonders der allgemeinen, keine willkürliche oder ordnungslose sein. Sie muss vielmehr, um sicher und schnell nicht nur über die Anwesenheit, sondern auch über die Abwesenheit bestimmter Stoffe und Verbindungen entscheiden zu können, in einer bestimmten Reihenfolge, welcher das Verhalten der Körper gegen gewisse allgemeine Reagentien zu Grunde liegt, geschehen. Eine solche wissenschaftlich berechnete Nacheinanderfolge allgemeiner und besonderer Reagentien behufs der Ermittelung der häufiger vorkommenden Bestandtheile unbekannter Zusammensetzungen oder Mischungen ist folgende: Prüfung auf nassem Wege.

I. Prüfung mit Wasser.

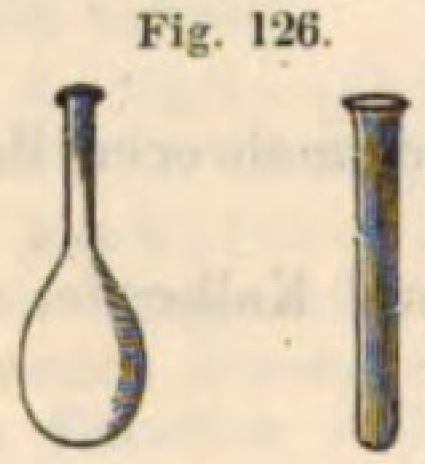
[Das Wasser muss destillirtes Wasser, folglich neutral, geruch-, geschmack- und farblos sein, beim Erhitzen auf Platinblech ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen verdunsten und eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid ungetrübt lassen.]

Behandlung mit Wasser.

§ 482. 1. Der Körper ist fest. Wenn aus dem äussern Ansehen des festen Körpers nicht unmittelbar dessen Unlöslichkeit in Wasser hervorgeht (wie z. B. bei metallischen Substanzen), so muss, um ihn behufs der hydrochemischen Prüfung in den flüssigen Zustand überzuführen, zunächst sein Verhalten zum Wasser geprüft werden, und zwar in folgender Weise:

Man übergiesst eine kleine Quantität, etwa 10 Gran, von der feinzerriebenen Substanz in einem Probircylinder oder Kölbchen (Fig. 126) mit der 10—20fachen Menge Wasser und erhitzt über der Weingeistlampe bis zum Sieden, welches man unter Bewegen des Gefässes einige Minuten hindurch unterhält, falls nicht etwa die Auflösung sogleich vor sich geht.

Fig. 126.



a) Der Körper hat sich nicht gelöst, wenigstens nicht vollständig. — Man filtrirt die Abkochung und lässt etwas davon auf dem Platinbleche verdunsten.

α) Es bleibt nichts oder doch nur ein höchst unbedeutender Anflug zurück. Der Körper gehört zu den in Wasser unlöslichen und muss in anderer Weise, wie weiter unten angegeben, behandelt werden.

β) Es bleibt etwas zurück. Man wiederholt den Versuch folgendermaassen: Man erwärmt in einem Probirkölbchen etwa 2 Loth Wasser zum Sieden, fügt dazu höchstens einen Gran von dem zu prüfenden Körper, wovon man vorher eine kleine Quantität auf das Feinste zerrieben, und unterhält das Sieden eine kurze Weile.

αα) Die Lösung ist nicht vollständig geschehen. Der fragliche Körper ist in solchem Falle sehr wahrscheinlich gemengt aus einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen, oder er gehört zu denen, welche durch Wasser in einen aufgelöst werdenden und einen ungelöst bleibenden Theil zerlegt werden (z. B. gewisse Quecksilber-, Wismuth- und Antimonverbindungen, worüber zunächst das Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle schnell Auskunft giebt). Man muss im ersten Falle den Körper wiederholt mit Wasser auskochen, so lange als dieses noch etwas Merkliches aufnimmt, und mit dieser wässerigen Lösung weiter verfahren, wie unter II. angegeben, den ungelösten Antheil aber wie einen in Wasser unlöslichen Körper behandeln.

ββ) Die Lösung hat ohne erheblichen Rückstand stattgefunden. Der fragliche Körper gehört somit zu den in kaltem und heissem Wasser zwar wenig, aber doch vollständig löslichen Substanzen (z. B. Gyps). Man bereitet sich eine möglichst concentrirte Auflösung davon, indem man in einem Probircylinder oder einem Kölbchen Wasser bis zum Sieden erhitzt und dazu so lange von der zu prüfenden Sub-

stanz in kleinen Portionen zufügt, als solche noch aufgelöst zu werden scheinen. Ist dieses nicht mehr der Fall, so wird die Flüssigkeit klar filtrirt und mit dem Filtrate weiter, wie unter II. angegeben, verfahren, wobei man bei Beurtheilung der Reactionen den geringen Gehalt der Flüssigkeit an aufgelöster Substanz nicht ausser Acht lässt. Behandlung mit Wasser.

b) Der Körper löst sich vollständig oder doch ohne erheblichen Rückstand. Man filtrirt noch siedend heiss und beobachtet dabei:

α) ob aus der Auflösung beim Erkalten ein Theil des Aufgelösten krystallinisch sich abscheidet. In solchem Falle gehört der fragliche Körper zu den in heissem Wasser verhältnissmässig reichlich, in kaltem Wasser weniger reichlich löslichen Substanzen (z. B. Chlorblei, saures weinsaures Kali, Sauerkleesalz, Benzoësäure);

β) ob sich beim Erkalten nichts abscheidet, was auf einen in kaltem Wasser verhältnissmässig reichlich löslichen Körper hinweist.

2. Der Körper ist eine Flüssigkeit. Man giesst etwas davon in einen Probirkelch und fügt allmälig die 10 — 20fache Menge Wasser zu.

a) Es findet eine reichliche weisse Trübung statt. Man hat eine von den Metalllösungen vor sich, welche beim Verdünnen mit Wasser sich trüben, in Folge stattfindender Zersetzung (z. B. Chlorantimon in Chlorwasserstoffsäure, Wismuthoxyd in Salpetersäure), oder weil die betreffende Verbindung in concentrirter Säure reichlich, in verdünnter wenig löslich ist (z. B. Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure). Eine solche Flüssigkeit wird behufs weiterer Untersuchung mit Wasser verdünnt, bis keine weitere Trübung stattfindet, darauf filtrirt, der Inhalt des Filters und das Filtrat selbst einzeln untersucht.

b) Es findet keine Trübung statt. Man fährt in der Untersuchung fort, wie unter II. angegeben.

A. Der Körper ist in Wasser löslich.

Aufsuchung der basischen Bestandtheile.

II. Prüfung mit Reagenspapieren.

§ 483. Man prüft das Verhalten der unter I. gewonnenen oder ursprünglich vorhandenen Lösung oder Flüssigkeit gegen blaues und rothes Lackmuspapier. Prüfung mit Reagenspapieren.

a) Die Lösung ist neutral, d. h. sie lässt sowohl blaues, als auch rothes Lackmuspapier unverändert. Diess ist mit den normalen Verbindungen der alkalischen Basen mit den meisten Säuren (ausgenommen Phosphor-, Bor- und Kohlensäure und die Metallsäuren) der Fall und schliesst natürlicherweise Alles aus, was nur mit einer sauren (z. B. freie Säuren, die Mehrzahl der sauren Salze, Wismuthlösung), oder mit einer alkalischen Flüssigkeit (z. B. freie und kohlensaure Alkalien, Sulfosalze mit alkalischer Basis) verträglich ist.

b) Die Lösung reagirt alkalisch, d. h. sie verändert das rothe Papier in blau. — Dies ist mit den säurefreien Alkalien und alkalischen Erden und den Verbindungen der ersteren mit gewissen Säuren

Prüfung mit Reagenspapieren.

(Phosphor- und Kohlensäure, den Metallsäuren und Sulfosäuren) der Fall. Ausschliesslich ist aber die Reaction nur charakteristisch für die freien, geschwefelten und kohlensauren Alkalien und für die Sulfosalze.

c) Die Lösung reagirt sauer, d. h. sie verändert das blaue Papier in roth — dies geschieht mit den in Wasser löslichen Säuren, den meisten sauren und gewissen anderen Salzen, welche Ammonium (z. B. Salmiak), Erdmetalle (z. B. Alaun) und Schwermetalle als Base radical enthalten. Ausschliesslich ist aber die Reaction nur charakteristisch für freie Säuren und Wismuthsalze, welche nur in sauer reagirenden Flüssigkeiten vorhanden sein können.

d) Die Lösung bleicht allmälig das blaue Lackmuspapier, und zwar nach vorgängiger starker Röthung (Chlorwasser, Zinnchlorür), oder nach vorgängiger stärkerer Bläuung (Bleichsalze).

III. Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure.

Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure.

§ 484. Man wendet zu analytischen Zwecken die officinelle Salzsäure an, welche bei einem spec. Gewichte = 1,12 24 % reine Säure enthält (vgl. S. 126). Um die Prüfung auszuführen, giesst man etwa 20 Tropfen von der Säure in einen nicht allzu weiten kurzen Probircylinder und fügt allmälig ebensoviel von der fraglichen Lösung hinzu und erwärmt, wenn sich in der Kälte nichts zeigt, das Gemisch.

a) Es findet schon in der Kälte unter starkem Aufbrausen die Entwickelung eines Gases statt, welches jedoch keinen besonders auffallenden Geruch besitzt, und ein nahe bei der Mündung des Gefässes gehaltenes brennendes Spähnchen zum Verlöschen bringt — man hat es mit einem kohlensauren Alkali zu thun, und zwar:

Erkennung der Kohlensäuresalze.

Ammoniak: erkennbar durch den Geruch, besonders beim Erwärmen, und wenn allein vorhanden, durch die vollständige Verflüchtigbarkeit beim Erhitzen auf Platinblech.

Kali: erkennbar durch Weinsäurelösung und, wenn allein, durch die violette Färbung der Löthrohrflamme.

Natron: erkennbar durch die gelbe Farbe der Löthrohrflamme.

Eine Flüssigkeit, worin ein kohlensaures Alkali enthalten, reagirt ursprünglich alkalisch, und es kann darin, wofern sie beim Erwärmen ungetrübt bleibt, einige seltene Fälle*) ausgenommen, gleichzeitig kein anderes basisches Oxyd enthalten sein, welches durch kohlensaures Alkali fällbar ist. Ob das vorhandene kohlensaure Kali oder Natron gleichzeitig säurefreies Alkali enthält, kann mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, ob es zweifach kohlensaures Alkali ist, durch Quecksilberchloridlösung erforscht werden.

Die Entwickelung von Kohlensäure kann übrigens ausnahmsweise auch von einem cyansauren Salze herrühren, dessen Säure im Momente des Freiwerdens in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, (vgl. § 247).

*) So können z. B. Eisen-, Chrom- und Kupferoxyd, ebenso auch Thonerde bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Stoffe, ebenso Nickel, Kobalt, Zink und manche andere basische Metalle bei Gegenwart eines Cyanalkalimetalles wohl in einer kohlensaures Alkali enthaltenden Flüssigkeit enthalten sein.

b) Es findet schon in der Kälte die Entwickelung von durch den Geruch leicht erkenntlichem Schwefelwasserstoffgase statt — man hat es mit irgend einem alkalischen Schwefelmetalle, oder irgend einem Schwefelsalze mit alkalischer Basis zu thun, und zwar einem

Erkennung der Schwefelalkalimetalle.

einfach geschwefelten Alkalimetalle: Die Auflösung ist farblos, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoffgas, ohne gleichzeitigen Niederschlag, und veranlasst in der Auflösung von Manganchlorür einen blassröthlichen Niederschlag ohne gleichzeitige Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nämlich

$$KS + MnCl + Aq. = KCl + MnS + Aq.$$

alkalischen Sulfhydrate: die Auflösung ist farblos, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoff ohne gleichzeitigen Niederschlag, bringt in Manganchlorürlösung einen blassröthlichen Niederschlag hervor und gleichzeitig entweicht Schwefelwasserstoffgas, nämlich

$$KS, HS + MnCl + Aq. = KCl + MnS + HS + Aq.$$

höher geschwefelten Alkalimetalle: die Auflösung ist gelb, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoffgas unter gleichzeitiger Fällung von milchweissem Schwefel;

Erkennung der alkalischen Schwefelsalze.

alkalischen Schwefelantimonsalz: die Auflösung ist farblos oder gelb und wird durch die Säure orangegelb gefällt;

alkaliscken Schwefelarsensalz: die Auflösung ist farblos oder gelb und giebt gleichzeitig mit der Schwefelwasserstoffgasentwickelung einen gelben Niederschlag, welcher in Salzsäure unlöslich ist;

alkalischen Schwefelzinnsalz: das Verhalten ist wie bei dem vorhergehenden, nur dass der Niederschlag schmutziggelb, auch in erwärmter Salzsäure löslich ist;

alkalischen Schwefelmolybdänsalz: die Flüssigkeit ist roth, und der Niederschlag schwarzbraun oder dunkelroth.

Eine Flüssigkeit, welche ein alkalisches Schwefelmetall oder alkalisches Schwefelsalz enthält, reagirt alkalisch und kann nicht wohl ein Metall enthalten, welches aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar ist (Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Uran), es sei denn, dass gleichzeitig ein Cyanalkalimetall vorhanden wäre, durch dessen Vermittelung gewisse Cyanmetalle gleichzeitig mit Schwefelalkalimetallen in einer und derselben Flüssigkeit sich vorfinden können, ohne dadurch als Schwefelmetalle gefällt zu werden, so die Cyanverbindungen des Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Kupfers. Wenn die Möglichkeit eines solchen Falles vorliegt, so muss, um mit Sicherheit das Cyanmetall zu erkennen, das Schwefelalkalimetall zuvor durch allmäliges Eintragen in eine heisse Auflösung von chromsaurem Kali in schwefelsaures Salz verwandelt werden. Nach Entfernung des Chromoxyds durch Filtration kann nun die Prüfung mit Salzsäure vorgenommen werden.

c) Es findet gar kein Aufbrausen statt, aber doch bald oder nach kurzer Weile oder erst beim Aufkochen die Entwickelung von durch den Geruch nach brennendem Schwefel erkenntlicher schwefeliger Säure. Dieses deutet auf die Anwesenheit eines schwefeligsauren oder unterschwefeligsauren oder endlich eines Unterschwefelsäuresalzes.

Entwickelung von schwefeliger Säure.

Von den **schwefeligsauren Salzen** sind im neutralen Zustande meistens die nur in Wasser löslich, und zwar zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche Kali, Natron und Ammoniumoxyd als Basen enthalten. Sie veranlassen beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte sogleich eine Entwickelung von schwefeliger Säure, ohne dass gleichzeitig Trübung eintritt. Salpetersaure Silberoxydlösung wird dadurch weiss gefällt; der Niederschlag, schwefeligsaures Silberoxyd, ist in einem Uebermaasse des schwefeligsauren Alkali's löslich; durch Kochen wird aus dieser Auflösung das Silber metallisch niedergeschlagen. — Ausser durch den Geruch kann die schwefelige Säure auch noch auf andere Weise wahrgenommen werden, nämlich: *a*) man hält nahe an die Mündung des Cylinders einen Streifen in eine verdünnte Lösung von iodsaurem Kali getauchten, gestärkten Papieres — dasselbe färbt sich durch Ausscheidung von Iod blau; *b*) man fügt zu der salzsäurehaltigen Mischung etwas metallisches Zink — es entwickelt sich bei Vorhandensein von schwefeliger Säure neben Wasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas, dessen kleinste Menge mittelst eines an die Mündung des Cylinders gehaltenen, in Bleiwasser getauchten Papierstreifens erkannt werden kann. Man kann dann auch, wenn man das Probirglas mittelst eines durchbohrten Kautschukstöpfels mit einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbindet, das sich beim Erwärmen entwickelnde Gas in durch etwas Kali alkalisch gemachtes Bleiwasser, oder in eine mit einigen Tropfen Salmiakgeistes versetzte verdünnte Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid leiten, wobei ebenfalls die kleinste Spur von Schwefelwasserstoff erkannt wird.

Erkennung schwefeligsaurer Salze.

Die **unterschwefeligsauren Salze** sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser löslich; beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure geschieht die Entwickelung von schwefeliger Säure allmälig, und gleichzeitig entsteht eine weisse Trübung, welche durch abgeschiedenen Schwefel verursacht wird, der, nachdem er sich abgelagert, immer deutlich gelb ist. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirken aufgelöste unterschwefeligsaure Alkalien sogleich einen weissen Niederschlag (unterschwefeligsaures Silberoxyd), welcher bald gelb, dann braun und endlich schwarz (Schwefelsilber) wird. Der weisse Niederschlag ist in einem Uebermaass von dem unterschwefeligsauren Alkali löslich, wenn letzteres sogleich zugefügt wird. Die Flüssigkeit enthält nun ein Doppelsalz von unterschwefeligsaurem Silberoxyd und unterschwefeligsaurem Alkali. Setzt man zu derselben eine Säure hinzu, so wird, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, Anfangs zwar keine Fällung verursacht, nach einiger Zeit aber bildet sich ein weisslicher Niederschlag, der bald seine Farbe verändert und endlich, besonders schnell durchs Kochen, in schwarzes Schwefelsilber sich verwandelt. Durch dieses Verhalten der unterschwefeligsauren Salze können in anderen, durch sie verunreinigten Salzen auch die kleinsten Spuren derselben nachgewiesen werden (vgl. S. 440). Weniger leicht ist die Nachweisung eines unterschwefeligsauren Salzes in der Auflösung eines Schwefelalkalimetalles. Man muss in solchen Fällen, wenn die Auflösung concentrirt ist, dieselbe mit starkem Weingeiste vermischen, den Niederschlag, worin das etwa vorhanden gewesene unterschwefeligsaure Alkali enthalten ist, auf ein Filter sammeln, mit rectificirtem Weingeist auswaschen und dann prüfen. Ist die Lösung verdünnt, so kann das aufgelöste Schwefelmetall durch eine Auflösung von essigsaurem Zink-

Erkennung unterschwefeligsaurer Salze.

oxyd zersetzt werden, worauf dann die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure sauer gemacht und sogleich mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd geprüft wird. — Die unterschwefeligsauren Salze haben übrigens in ihren Reactionen viele Aehnlichkeit mit den Salzen der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure. Auch diese entwickeln mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, schwefelige Säure unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, beides jedoch erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen (vgl. S. 709).

Die Unterschwefelsäuresalze sind in Wasser löslich, lassen daher, bei sonstiger Reinheit, die Auflösung der salpetersauren Silberoxydlösung unverändert. Mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, veranlassen sie erst beim Aufkochen die Entwickelung von schwefeliger Säure ohne Fällung von Schwefel. Die aufgekochte Flüssigkeit enthält nun Schwefelsäure. Dieses letztere Verhalten kann benutzt werden, um auch sehr kleine Mengen von Unterschwefelsäuresalzen in Flüssigkeiten nachzuweisen. Man macht die Lösung des fraglichen Salzes durch einen Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure sauer, fügt dann aufgelöstes Chlorbaryum hinzu, filtrirt, wenn hierdurch eine Trübung bewirkt worden, und erhitzt nun das klare Filtrat bis zum Kochen — bei Anwesenheit von Unterschwefelsäure entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. — Trocken in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, geben die unterschwefelsauren Salze schwefelige Säure aus und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück. **Erkennung der Unterschwefelsäure-Salze,**

d) Es entwickelt sich sogleich oder erst beim Erwärmen der Geruch nach Chlor, und ein Streifen Stärkepapieres, welcher in sehr verdünnte Iodkaliumlösung getaucht worden, färbt sich blau, sobald er nahe an die Mündung des Probircylinders gehalten wird — man hat es mit einem unterchlorigsauren, chlorsauren, iod- oder bromsauren und wohl auch chromsauren (vergl. unten *e*) Salze zu thun.

Die unterchlorigsauren Salze, gewöhnlich mit Chlormetall und überschüssiger Basis gemengt unter dem Namen Bleichsalze (z. B. der sogenannte Bleich- oder Chlorkalk) im Handel vorkommend, entwickeln beim Zusammenbringen mit der Säure sogleich Chlor, auch reagirt die Lösung alkalisch, bleicht allmälig das Lackmuspapier und veranlasst in einer Auflösung von Bleizucker einen Anfangs weissen, dann gelben Niederschlag. **der unterchlorigsauren,**

Die Auflösung der chlorsauren Salze färbt sich beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure gelb, und besonders deutlich beim Erwärmen und entwickelt gelbgrüne Dämpfe von Chlor und Chlorochlorsäure (Euchlor). Wässerige schwefelige Säure lässt die Lösung der Chlorsäure-Salze unverändert. Sie wird auch durch Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung nicht getrübt, wofern kein Chlormetall vorhanden ist, was jedoch bei dem chlorsauren Kali des Handels selten der Fall ist. **chlorsauren**

Die iodsauren Salze verhalten sich gegen Chlorwasserstoffsäure ähnlich, schwefelige Säure bringt aber eine braune Färbung und Fällung von Iod hervor. — Um in Iodalkalimetallen geringe Spuren von iodsauren Salzen zu entdecken, löst man in einem Reagensglase eine geringe Menge von den ersteren in Wasser auf, setzt Chloroform und etwas höchst verdünnte schwefelige Säure oder auch Chlorwasserstoffsäure hinzu und schüttelt — bei Vorhandensein von Iodsäure wird aus dieser **und iodsauren Salze.**

Erkennung der iodsauren

Iod abgeschieden und vom Chloroform mit der dieser Lösung eigenthümlichen Farbe aufgenommen. — Auflösungen von Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen bringen in Auflösungen von iodsauren Alkalien weisse Niederschläge hervor, welche in Salpetersäure fast ganz unlöslich sind. In Ammoniak ist der Silberniederschlag (iodsaures Silberoxyd) auflöslich, der Quecksilberniederschlag (iodsaures Quecksilberoxydul) wird dadurch schwarz.

und bromsauren,

Die bromsauren Salze zeigen dasselbe Verhalten wie chlorsaure Salze; wässerige schwefelige Säure färbt aber die Lösung gelb. — Gegen Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung verhält sich die Lösung der bromsauren Alkalien der der iodsauren ähnlich.

der chromsauren,

e) Die Flüssigkeit ist citronengelb, färbt sich beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure orange, oder sie ist ursprünglich orangeroth, erleidet in solchem Falle durch Chlorwasserstoffsäure keine Veränderung, färbt sich aber dann in beiden Fällen beim Zufügen von wenig Weingeist und Erwärmen grün — man hat es mit einem Chromsäuresalze zu thun. Die grün gewordene Lösung enthält keine Chromsäure mehr, sondern Chromchlorid.

f) Die Flüssigkeit ist dunkelgrün, färbt sich beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure vorübergehend roth und wird dann farblos, besonders schnell beim Erwärmen – es ist ein mangansausres Salz.

mangansauren

g) Die Flüssigkeit ist schön carmoisinroth und wird beim Zusammenbringen mit Chlorwassertoffsäure bald farblos, besonders schnell beim Erwärmen es ist ein übermangansaures Salz.

und übermangansauren Salze.

h) Es entwickelt sich entweder *α)* unmittelbar beim Zugiessen der Lösung des fraglichen Körpers zu der Chlorwasserstoffsäure, oder *β)* erst beim Erwärmen des Gemisches der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure.

Erkennung der Cyanmetalle

α) Die unmittelbare Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure rührt entweder daher. dass man es mit einem in Wasser löslichen einfachen Cyanmetall zu thun hat, welches mit dem Chlorwasserstoff zu Chlormetall und Cyanwasserstoff sich umsetzt (ein solches Verhalten zeigen nur die einfachen Cyanmetalle, welche ein Alkalimetall oder Quecksilber oder Cadmium als Grundlage enthalten, und von denen die ersteren in wässeriger Lösung immer alkalisch reagiren und schon an und für sich nach Blausäure riechen), oder dass der fragliche Körper ein aus einer Verbindung eines Cyanalkalimetalles mit einem Cyanschwermetall bestehendes Doppelt-Cyanmetall ist, welches zu denjenigen von diesen Körpern gehört, die schon in der Kälte durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, wie z. B. Cyan-Zink-Kalium, Cyan-Nickel-Kalium, Cyan-Kupfer-Kalium u. a. Dass die fragliche Substanz ein derartiges Doppelt-Cyanmetall ist, ist unzweifelhaft, wenn gleichzeitig mit der Entwickelung von Blausäure auch eine Trübung stattfindet, indem nämlich bei einigen von diesen Verbindungen durch die Chlorwasserstoffsäure nur das Cyanalkalimetall zersetzt, das Cyanschwermetall dagegen unzersetzt abgeschieden wird. Diess ist z. B. mit dem Cyan-Nickel-Kalium der Fall. Andere Doppelt-Cyanmetalle dagegen werden beim Zusammenbringen mit einem Uebermaasse mit Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt, verhalten sich daher in dieser Beziehung

einem in Wasser löslichen einfachen Cyanmetall gleich, wie z. B. Cyan-Zink-Kalium und Cyan-Kupfer-Kalium. Wiederholt man aber den Versuch in der Art, dass man zu der Lösung des Cyanmetalls allmälig verdünnte Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so zeigt es sich bald, ob der fragliche Körper ein einfaches oder ein Doppelt-Cyanmetall ist, denn im ersteren Falle entsteht niemals eine Fällung, wohl aber im letzteren, weil hier wegen der unzureichenden Menge Säure zunächst immer das Cyanalkalimetall zersetzt, das an und für sich unlösliche Cyanschwermetall aber abgeschieden wird, ausgenommen allerdings der Fall, wo dies an und für sich selbst in Wasser löslich ist (Cyanquecksilber und Cyancadmium). Ueber die Erkennung eines Cyanmetalls bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Schwefelalkalimetalls vgl. S. 743.

β) Die Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure wird in dem Falle erst beim Kochen wahrnehmbar, wenn ein Doppelt-Cyanmetall vorliegt, das zu denjenigen von diesen Verbindungen gehört, deren Cyanschwermetalle mit Cyanwasserstoff eine Vereinigung eingehen, die erst in der Siedehitze unter Ausgabe von Cyanwasserstoff zersetzt wird. Zu dieser Art von Doppelt-Cyanmetallen gehören z. B. die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür und Eisencyanid, also das gelbe und das rothe Blutlaugensalz, deren Lösung daher beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure erst in der Hitze die Entwickelung von Blausäure wahrnehmen lässt, und zwar unter gleichzeitiger Bildung eines blauen Niederschlages von Eisencyanür-cyanid (Berlinerblau). Völlige Gewissheit, dass man ein derartiges Cyaneisenalkalimetall vor sich hat, erlangt man aber jedenfalls, wenn man etwas von der Lösung zu einer Eisenoxyd-oxydullösung zufügt — es entsteht in jedem Falle ein tiefblauer Niederschlag. Weil aber ein Cyaneisenalkalimetall nicht gleichzeitig mit einem Schwermetallsalz in Auflösung sich befinden kann, so geht aus der Anwesenheit eines ersteren natürlicherweise die Abwesenheit eines letzteren hervor. **Erkennung der Cyanmetalle**

Von welcher Art übrigens das vorhandene Cyaneisenalkalimetall ist, ermittelt man am besten, indem man etwas von dem Körper auf Kohle mittelst des Löthrohres oder im offenen eisernen Löffel über der Weingeistlampe erhitzt, bis es zu Asche verglimmt ist, den Rückstand dann mit Wasser auszieht und filtrirt. Das Filtrat wird alkalisch reagiren, wenn der ursprüngliche Körper Kalium oder Natrium enthielt; es wird neutral sein, wenn es Calcium, Baryum, Strontium oder Magnesium war. Im letzteren Falle wird der vom Wasser nicht aufgenommene Rückstand mit Essigsäure aufbrausen und die eine oder die andere Erde an diese Säure abtreten, was dann leicht auf weiterem Wege näher ermittelt werden kann (vgl. § 487).

i) Beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung des fraglichen Körpers mit Chlorwasserstoffsäure entsteht bald oder allmälig ein weisser Niederschlag.

Man wiederholt den Versuch, aber mit der Abänderung, dass man die Probe zunächst stark verdünnt und dann Chlorwasserstoffsäure zufügt. **Erkennung des Chlorbaryums u. s. w.**

α) Es findet nun keine Trübung statt — man hat es möglicherweise mit einem Salze zu thun, welches aus concentrirter Lösung durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen wird, nicht aber aus verdünnter (z. B. Chlorbaryum), oder auch mit einem neutralen kleesauren oder weinsauren Alkali, oder mit einem kieselsauren Alkali, oder endlich mit einem Bleioxydsalze.

Prüfung eines durch Chlorwasserstoffsäure erzeugten weissen Niederschlages.

Die neutralen kleesauren und weinsauren Alkalien reagiren neutral oder schwach alkalisch, werden beim Erhitzen auf der Kohle oder Platinblech in kohlensaures Salz verwandelt, welches, wenn die Base Amoniumoxyd war, dampfförmig entweicht, oder zurückbleibt, wenn diese Kali oder Natron ist, und zwar bei den Weinsäuresalzen mit Kohle gemengt. Die wässerige Lösung beider wird weder vor noch nach dem Zusatz der Salzsäure durch Schwefelwasserstoff verändert. Die erstere bringt in Gypslösung eine beim Zusatz von Essigsäure nicht verschwindende weisse Trübung hervor, die letztere nicht. Die erstere hindert nicht die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien, wohl aber die letztere.

Die in Wasser löslichen kieselsauren Alkalien (unter dem Namen Wasserglas im Handel vorkommend) reagiren stark alkalisch, die Lösung wird weder vor, noch nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff verändert; unverdünnt mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, entsteht ein gallertartiger durchscheinender Niederschlag (Kieselsäurehydrat), welcher weder durch Wasser, noch durch mehr Säure verschwindet.

Die in Wasser auflöslichen Bleioxydsalze reagiren sauer oder alkalisch, sie werden bei starker Verdünnung der wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure nicht getrübt; der in nicht verdünnter Lösung erzeugte Niederschlag (Chlorblei) löst sich beim Erwärmen auf, erscheint jedoch beim Erkalten wieder und zwar krystallinisch. Er ist in kaustischem Kali löslich; Schwefelwasserstoff bringt in solcher Lösung eine schwarze Trübung hervor. — Es könnte übrigens ein bleiischer Niederschlag durch Chlorwasserstoffsäure auch aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen, wenn die geprüfte Flüssigkeit eine Auflösung dieses Salzes in Kali- oder Natronflüssigkeit gewesen wäre. In solchem Falle würde die Trübung allerdings durch Verdünnen mit vielem Wasser nicht verschwinden. Ist daher die Möglichkeit eines solchen Falles vorhanden, so verfährt man zur näheren Ermittelung am sichersten, wenn man den Niederschlag sammelt und auf der Kohle mit Soda vor dem Löthrohre prüft.

β) Es findet auch nach vorgängiger starker Verdünnung beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure eine Trübung statt — man hat es mit einem Silberoxyd- oder Quecksilberoxydulsalze oder mit antimonsaurem Kali zu thun.

Die in Wasser löslichen Silberoxydsalze reagiren neutral, doch kann ein derartiges Salz auch in einer sauer oder alkalisch reagirenden Flüssigkeit enthalten sein; die wässrige Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure auch bei grösster Verdünnung gefällt, der Niederschlag (Chlorsilber) ist käsig-klumpig, in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in Aetzammoniak, nicht in Aetzkali, wodurch dessen Farbe aber in das Graubraune verändert wird. Vgl. S. 668.

Die in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalze reagiren sauer. Die wässerige Lösung wird auch im verdünntesten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure weiss getrübt. Der Niederschlag (Quecksilberchlorür) ist in Salpetersäure unlöslich, ebenso in Aetzammoniak*) und Aetzkali, wodurch

*) Bei Gegenwart von sehr viel Chlorsilber kann vorhandenes Quecksilberchlorür auf diese Weise nicht erkannt werden, da es unter diesen Verhältnissen gleichzeitig mit dem Chlorsilber in die ammoniakalische Lösung übergeht. Hat man daher Veranlassung, einen

die Farbe in Schwarz umgeändert wird. Zinnchlorürlösung bringt in der Lösung Anfangs einen weissen, dann grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) hervor. Vgl. S. 680.

Die Lösung des antimonsauren Kali's reagirt alkalisch; die stark verdünnte und durch Chlorwasserstoffsäure weiss getrübte Flüssigkeit wird durch mehr Salzsäure und ebenso durch Weinsäurelösung allmälig wieder klar und nun durch Schwefelwasserstoffgas orangegelb gefärbt.

IV. Prüfung durch Schwefelwasserstoff.

Welche Cautelen bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff zu beobachten sind.

§ 485. Wenn die Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, eine solche ist, worin Chlorwasserstoff irgend welche von den im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen veranlasste, so muss, bevor die weitere Prüfung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen wird, die Wirkung des Chlorwasserstoffs auf die Flüssigkeit jedenfalls erschöpft werden, d. h. es müssen die darin enthaltenen, durch Chlorwasserstoff zerlegbaren und abscheidbaren Stoffe durch Aufkochen oder Filtration vollständig entfernt werden. Aber auch in dem Falle, dass die fragliche Lösung bei der Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure keinerlei Reaction erleidet, muss dieselbe vor dem Zusatze des Schwefelwasserstoffes mit Chlorwasserstoffsäure bis zur merklich sauren Reaction versetzt werden, es sei denn, dass dieselbe bereits eine erhebliche Menge einer freien Mineralsäure enthält, wo dann natürlicherweise eine Ansäuerung überflüssig ist. Sind nun alle erwähnten Bedingungen erfüllt, so wird zu einer Probe von der zu prüfenden Flüssigkeit allmälig gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, bis nach dem Umschütteln der Mischung der Geruch nach Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, und man beobachtet die hierbei bald oder erst beim Erwärmen eintretenden Erscheinungen.

a) Es entsteht weder sogleich, noch allmälig, noch auch nach bis zum Sieden des Gemisches gesteigertem Erwärmen eine Trübung oder Fällung — dann enthält die Lösung keinerlei durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare (Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Palladium) oder den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Schwefels zersetzende Substanz, von denen hier nach erschöpfter Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure höchstens noch Eisenoxyd oder Eisenchlorid vorhanden sein kann.

b) Es entsteht bald oder allmälig oder erst während des Erhitzens eine Trübung und ein Niederschlag, und zwar die Trübung oder der Niederschlag ist:

Erkennung von Eisenoxyd.

α) Weiss. Ein weisser Niederschlag kann unter den gegebenen Verhältnissen nur Schwefel sein und wird durch die Gegenwart von Eisenoxyd oder Eisenchlorid veranlasst, welche durch den

solchen Fall zu vermuthen, so geschieht die Prüfung auf Quelksilber am sichersten auf trockenem Wege durch Erhitzen des trockenen Chlormetalles mit Natronkalk im Kölbchen. Das Quecksilberchlorür wird reducirt und metallisches Quecksilber sublimirt auf.

Wasserstoff des Reagens zu Eisenoxydul oder Eisenchlorür reducirt werden. Durch eine specielle Prüfung einer kleinen Probe von der fraglichen Flüssigkeit mit gelbem Blutlaugensalz kann man sich näher hiervon überzeugen.

Erkennung von Cadmium,

β) Gelb. Ein gelber Niederschlag, in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebracht, kann durch die Gegenwart entweder von Cadmium, Arsen oder Zinnoxyd veranlasst worden sein.

Der Schwefelcadmiumniederschlag entsteht sogleich in der Kälte, ist feurig citronengelb, in Aetzammoniak unlöslich, leicht löslich in etwas erwärmter Chlorwasserstoffsäure (vergl. S. 575).

Arsen

Der Schwefelarsenniederschlag ist citronengelb, in Aetzammoniakflüssigkeit leicht zu einer wasserklaren Flüssigkeit löslich, in heisser Salzsäure unlöslich, beim Erhitzen auf einem Porcellanscherben vollständig flüchtig, liefert trocken mit einem Gemisch von Cyankalium und kohlensaurem Natron in einem Kölbchen erhitzt, ein metallisches Sublimat. Ist der arsenikalische Körper in der fraglichen Flüssigkeit arsenige Säure, so etnsteht der gelbe Niederschlag sofort; ist er Arsensäure, so trübt sich die Flüssigkeit in der Kälte nicht oder erst nach sehr langer Zeit, schneller aber beim Erwärmen und zwar ist die Trübung Anfangs weiss und wird erst allmälig gelb, wofern Schwefelwasserstoff genug vorhanden ist (vgl. S. 637).

und Zinn.

Der Schwefelzinnniederschlag ist bräunlichgelb, in Aetzammoniakflüssigkeit zu einer allmälig sich aufklärenden Flüssigkeit löslich, beim Erhitzen auf einem Porcellanscherben nicht vollständig flüchtig, liefert, trocken mit einem Gemisch aus Cyankalium und kohlensaurem Natron im Kölbchen erhitzt, kein metallisches Sublimat, giebt aber, wenn er in gleicher Weise mittelst des Löthrohrs auf der Kohle erhitzt wird, Metallkörner, welche nach dem Erkalten nicht spröde sind. Sammelt man den Niederschlag in ein Filter, spült ihn dann, nachdem man das Filter an der Spitze durchstochen, mit Salzsäure in einen Probircylinder ein und erwärmt, so wird er unter Schwefelwasserstoffentwickelung gelöst. Metallisches Zink bringt in dieser Lösung einen grauen Niederschlag (metallisches Zinn) hervor, welcher durch Salzsäure zu Zinnchlorür gelöst wird, worauf nun Schwefelwasserstoff in dieser Lösung einen dunkelkaffeebraunen Niederschlag (Zinnsulfür) veranlasst.

Prüfung eines gemengten gelben Niederschlages.

Wenn möglicherweise in dem durch Schwefelwasserstoff veranlassten gelben Niederschlage die genannten Schwefelmetalle gleichzeitig enthalten sein könnten, so kann dieses auf verschiedene Weise, so unter Anderem folgendermaassen, ermittelt werden. Man sammelt den durch Schwefelwasserstoff erzeugten gelben Niederschlag in ein Filter, süsst ihn mit reinem Wasser, wozu etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt worden, gut aus, durchsticht dann das Filter mit einem Glasstabe und spült endlich den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Digerirkölbchen ein. Man fügt hierauf Salmiakgeist zu, leitet Schwefelwasserstoffgas ein und digerirt das Ganze eine kurze Weile in gelinder Wärme. Schwefelcadmium, wenn es vorhanden, bleibt ungelöst zurück, Schwefelarsen und Schwefelzinn gehen in die Lösung über. Diese wird, wenn etwas zurückgeblieben ist, klar filtrirt, das Filtrat in einem Becherglase im Wasserbade verdunsten gelassen und der Rückstand mit unverdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt — das Schwefelarsen bleibt ungelöst, während das Schwefelzinn aufgelöst wird und aus der Lösung mittelst Zinks metallisch niedergeschlagen werden kann. Das Arsen in dem ungelösten Rückstande nachzuweisen, unterliegt keiner Schwierigkeit (vgl. S. 641).

γ) orangeroth. Ein orangerother Niederschlag giebt stets das Vorhandensein von Antimon zu erkennen, da dieses das einzige Metall ist, welches auf nassem Wege ein dauernd orangeroth gefärbtes Schwefelmetall liefert.

Der Schwefelantimonniederschlag ist in mässig erwärmter officineller Chlorwasserstoffsäure leicht löslich und kann hierdurch von etwa vorhandenem Schwefelarsen getrennt werden. Etwa vorhandenes Schwefelcadmium erkennt man, wenn die Lösung in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und dann Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird. Das Schwefelantimon bleibt gelöst, das Schwefelcadmium fällt nieder. Soll auch noch Zinn aufgesucht werden, so wird die vorstehende alkalische Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag in heisser Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Zinkstabe digerirt, wodurch Antimon und Zinn, wenn sie vorhanden, reducirt und gefällt werden. Das metallische Pulver wird bei Ausschluss der Luft mit Salzsäure digerirt, welche das Zinn löst, das Antimon aber ungelöst zurücklässt. Die Lösung wird hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft, welcher, wenn Zinn in die Lösung übergegangen, einen kaffeebraunen Niederschlag veranlasst. Erkennung von Antimon.

Ein anderes Verfahren, um in ein orangerothen Niederschlage die gleichzeitige Anwesenheit von Antimon, Zinn und Arsen zu ermitteln, gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Verbindungen, welche die höchsten Oxydationsstufen dieser Metalle mit Natron eingehen, und wird folgendermaassen ausgeführt. Prüfung eines gemengten orangerothen Niederschlages.

Der Niederschlag wird in ein Filter gesammelt, wohl ausgesüsst, getrocknet, mit der 4fachen Menge einer Mischung aus reinem wasserleeren kohlensauren Natron und salpetersauren Natron gemischt und das Gemenge in kleinen Antheilen in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen. Nachdem dieReaction aufgehört, wird der Tiegel noch eine Zeitlang erhitzt und der Inhalt hierauf ausgegossen oder mittelst eines Spatels herausgenommen. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert, mit kaltem Wasser behandelt, dann absetzen gelassen und die Flüssigkeit filtrirt. In dem Filtrat ist das Arsen als arsensaures Natron enthalten. Um es zu erkennen, wird die Flüssigkeit bis zur sehr geringen sauren Reaction mit verdünnter Salpetersäure versetzt, darauf aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd und endlich sehr stark verdünnter Salmiakgeist mit grosser Behutsamkeit, um jeden Ueberschuss zu vermeiden, zugefügt — bei Anwesenheit von Arsensäure entsteht eine ziegelrothe Trübung.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag, welcher antimonsaures Natron enthält und nebenbei auch zinnsaures Natron enthalten kann, wird wiederholt mit einem Gemische aus gleichen Volumtheilen Weingeist und Wasser ausgesüsst, mit verdünnter Natronlauge gekocht, darauf mit einem gleichen Volum Weingeist versetzt und das Gemisch zum Klären hingestellt. Man filtrirt dann ab. Das Filtrat enthält alles zinnsaure Natron gelöst, das antimonsaure Natron ist ungelöst zurückgeblieben. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure sauer gemacht und hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft. Der ungelöste Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung in gleicher Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die erste Prüfung giebt, wenn Zinn vorhanden, einen gelben, die zweite, bei Gegenwart von Antimon, einen gelbrothen Niederschlag.

δ) Kaffeebraun. Ein dunkelkaffeebrauner Niederschlag zeigt das Vorhandensein von Zinnoxydul (Zinnchlorür) an, dessen Lösung, Prüfung eines braunen Niederschlages.

Erkennung von Zinnchlorür.

wenn keine anderweitigen färbenden Stoffe vorhanden sind, farblos ist und speciell noch an dem Verhalten gegen Auflösungen von Quecksilberchlorid und Goldchlorid erkannt werden kann. Wird nämlich von einer Zinnchlorürlösung allmälig zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid zugefügt, so entsteht zunächst eine weisse Trübung durch Fällung von Quecksilberchlorür; wird von der Zinnlösung mehr zugesetzt, so wird allmälig der weisse Niederschlag grauschwarz durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber, welches besonders dann leicht erkannt werden kann, wenn man Salzsäure zusetzt und erwärmt. In einer verdünnten Lösung von Goldchlorid bringt Zinnchlorürlösung eine mehr oder weniger reine purpurne oder braunrothe Färbung hervor (vgl. S. 593). Zinnchlorür schliesst das gleichzeitige Vorhandensein von edlen Metallen (Quecksilber, Silber, Gold, Platin u. s. w.) aus. Ob übrigens der braune Niederschlag ausschliesslich durch die Anwesenheit von Zinn veranlasst worden, erfährt man leicht, wenn man zu einer Probe von der überschüssige Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit etwas aufgelöstes chlorsaures Kali zusetzt, die Mischung sodann bis zum Verschwinden allen Chlorgeruches kocht, und hierauf von Neuem mit gutem Schwefelwasserstoffwasser prüft — der Niederschlag muss nun rein gelb erscheinen, weil durch die erwähnte Behandlung das Zinnchlorür in Zinnchlorid übergeführt worden.

ε) Schwarzbraun oder schwarz. Ein schwarzbrauner oder schwarzer Niederschlag wird erfolgen, wenn eines oder mehrere von den nachbenannten Metallen vorhanden sind: Platin, Palladium, Gold, Kupfer, Quecksilber, Blei, Wismuth.

Erkennung von Platin,

Die Platinlösung ist gelbroth gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser Anfangs nur unbedeutend gebräunt, und erst nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin, der, wenn er sich gesenkt hat, schwarz erscheint. Durch Zinnchlorürlösung wird die Platinchloridlösung in Folge theilweiser Reduction zu Chlorür tief braunroth gefärbt, doch entsteht kein Niedersclag. Iodkaliumlösung färbt die Platinchloridlösung auch bei grosser Verdünnung braunroth und bewirkt auch einen ähnlichen Niederschlag. Salmiaklösung veranlasst einen krystallinischen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid oder sogenanntem Platinsalmiak.

Palladium,

Die Palladiumlösung, Palladiumoxydul oder Chlorür enthaltend, ist braunroth, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt, ebenso durch Zinnchlorür, wobei im letzteren Falle die überstehende Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt erscheint. Iodkaliumlösung fällt die Lösung auch bei grosser Verdünnung schwarz; der Niederschlag, Palladiumiodür, ist in einem Ueberschusse des Lösungsmittels zum Theil mit dunkelbrauner Farbe löslich. Cyanquecksilber veranlasst einen Niederschlag von Palladiumcyanür (vgl. S. 780).

Gold

Die Goldlösung (Goldchlorird) ist goldgelb gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt. Verdünnte Zinnchlorürlösung ruft die unter δ) erwähnte Reaction hervor. Eisenvitriollösung schlägt daraus metallisches Gold nieder in Gestalt eines braunen Pulvers, ebenso auch schwefelige Säure.

und Kupfer.

Die Kupferlösung, Kupferoxyd oder Chlorid enthaltend, ist, wenn nicht sehr verdünnt, blau oder grün gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich dunkelbraun oder schwarz gefällt, durch Ammoniak blau gefärbt, durch gelbes

Blutlaugensalz röthlich braun gefärbt und gefällt. Der schwarze Schwefelkupferniederschlag wird von erwärmter Salpetersäure leicht gelöst, die mit Wasser verdünnte Lösung zeigt die soeben beschriebenen Reactionen.

Erkennung von Quecksilber.

Die Quecksilberlösung, nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure stets Chlorid enthaltend, ist bei Abwesenheit anderer färbender Metalle farblos, wird bei allmäligem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser nicht sogleich schwarz, sondern anfangs weiss, dann bei weiterem Zusatze schmutzig-weiss, rothbraun und endlich schwarz gefällt. Saure Zinnchlorürlösung verursacht Anfangs einen weissen Niederschlag, welcher allmälig dunkelgrau wird. Blankes Kupfer wird amalgamirt. Der schwarze Schwefelquecksilberniederschlag ist ganz besonders durch seine Unlöslichkeit in erwärmter Salpetersäure von 1,20 ausgezeichnet. Wird der trockene Niederschlag mit Natronkalk gemengt im Kölbchen erhitzt, so liefert er ein Sublimat von metallischem Quecksilber.

von Blei

Die Bleilösung ist bei Abwesenheit anderweitiger färbender Substanzen farblos, hat, wenn der Bleigehalt nicht sehr klein ist, schon bei der Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure eine weisse Trübung erlitten, die beim Zusatz von vielem Wasser verschwand; sie enthält nun das Blei in der Form von Chlorid, wird durch Schwefelwasserstoffwasser rein schwarz, durch Schwefelsäure weiss gefällt. Der letztere Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd) ist in Chlorwasserstoffsäure und Aetzkaliflüssigkeit löslich; in der alkalischen Flüssigkeit bringt Schwefelwasserstoff ebenfalls einen schwarzen Niederschlag hervor. — Der schwarze Schwefelbleiniederschlag wird durch Salpetersäure in der Wärme zersetzt und gelöst, doch entsteht dabei stets etwas schwefelsaures Bleioxyd.

und Wismuth.

Eine Wismuthlösung ist dadurch speciell charakterisirt, dass sie, wofern nicht allzuviel freie Säure vorhanden ist, beim Verdünnen mit Wasser oder einer verdünnten Auflösung von Chlornatrium weiss getrübt wird; der Niederschlag ist in viel Chlorwasserstoffsäure, nicht aber in Weinsäure und Aetzkali löslich. — Der schwarze Schwefelwismuthniederschlag wird durch Salpetersäure in der Wärme zersetzt und gelöst. Aetzammoniak bringt in der Lösung einen weissen Niederschlag hervor. Wird dieser Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und in der möglichst geringsten Menge Salzsäure gelöst, so gewinnt man eine Flüssigkeit, worin viel Wasser eine milchweisse Trübung veranlasst, die durch Weinsäure nicht verschwindet, ebenso auch nicht durch Kali, wohl aber durch Schwefelsäure.

Prüfung eines gemengten Niederschlages.

Wenn der fragliche Körper eine gemengte Substanz ist, so können in dem durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung erhaltenen schwarzen Niederschlage gleichzeitig mehrere von den genannten Schwefelmetallen und ausserdem noch in der überstehenden Flüssigkeit anderweitige durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbare Stoffe enthalten sein. Um dieses zu ermitteln, verschafft man sich zunächst eine grössere Menge von diesem Niederschlage, indem man eine angemessene Menge von der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas ausfällt. Man sammelt den Niederschlag in ein Filter, süsst ihn darauf durch wiederholtes Uebergiessen mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser gut aus und spült endlich den Inhalt des Filters, nachdem man letzteres in der äussersten Spitze mittelst eines Glasstabes durchstochen hat, mit der Spritzflasche in ein Digerirkölbchen ab. Die trübe Mischung wird durch

Prüfung eines durch Schwefelwasserstoff erzeugten gemengten Niederschlages.

etwas Kalilösung alkalisch gemacht, Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, das Ganze eine Zeit lang in gelinder Wärme digerirt und darauf von Neuem auf ein Filter gegeben. Im Filtrate (*a*) sind die sauren Schwefelmetalle (Schwefelarsen, -antimon, -zinn, -gold und -platin) enthalten, wenn solche in dem durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit bewirkten Niederschlage sich vorfanden, in dem ungelösten Rückstande (*b*) dagegen befinden sich die basischen Schwefelmetalle.

Das Filtrat *a* wird mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Der entstehende Niederschlag ist nun entweder

weiss: dann besteht derselbe nur aus Schwefel, und es ist keines von den genannten sauren Schwefelmetallen vorhanden, oder

gelb: es kann Schwefelarsen oder Schwefelzinn sein (vgl. S. 750), oder

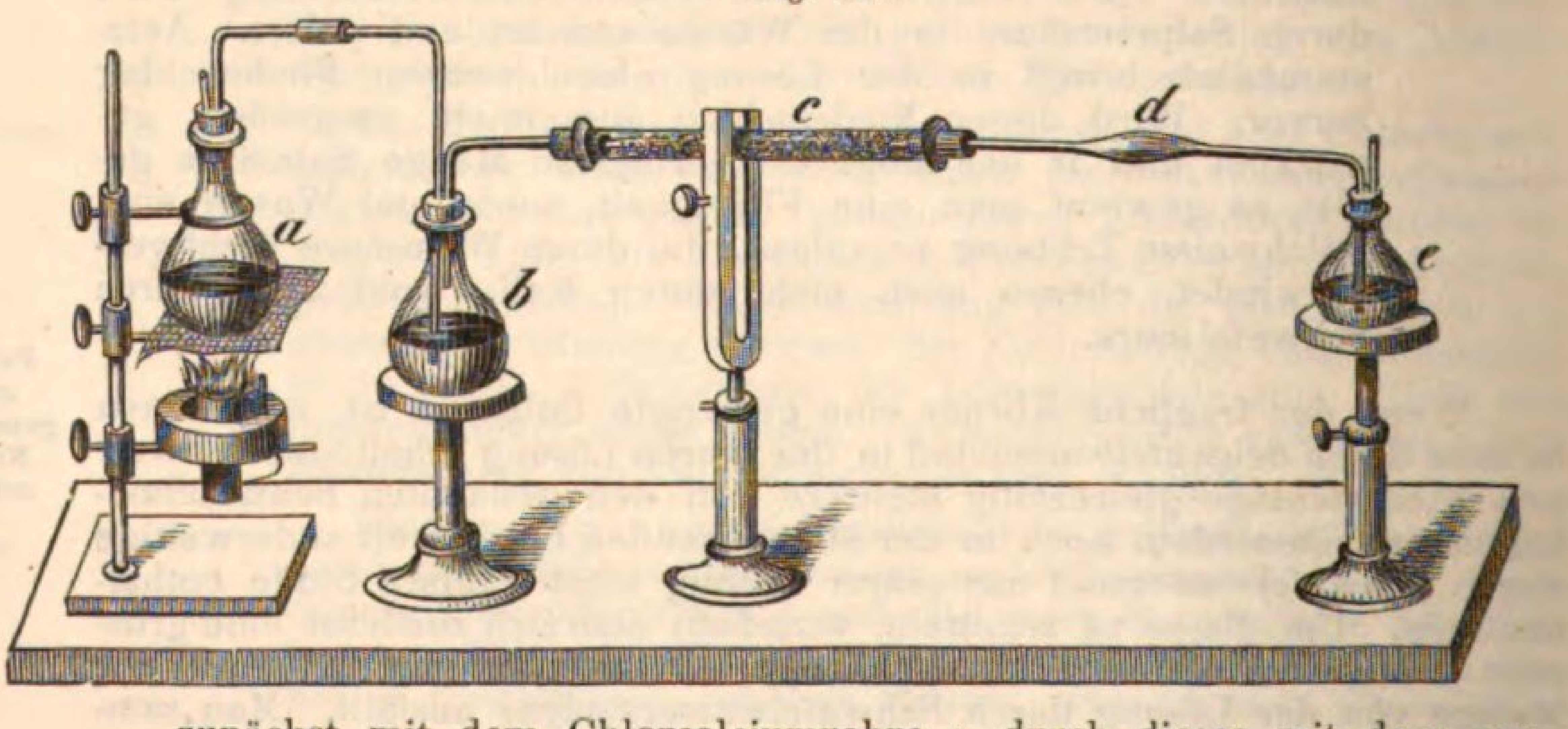
orange: Schwefelantimon (vgl. S. 751), oder endlich

schwarz: Schwefelplatin oder Schwefelgold.

Der schwarze Schwefelplatin- und Schwefelgoldniederschlag hinterlassen beim Glühen an der Luft in einem offenen Porcellantiegel der eine metallisches Platin, der andere metallisches Gold. Man behandelt den Rückstand mit Königswasser, verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, filtrirt, lässt in einem Becherglase verdunsten, nimmt dann den Rückstand mit wenig Wasser auf und fügt Salmiaklösung zu — bei Anwesenheit von Platin entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag (Platinsalmiak). Die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul geprüft — vorhandenes Gold giebt sich hierbei durch die Bildung eines braunen Niederschlages (metallisches Gold) zu erkennen.

Hat man Veranlassung, zu vermuthen, dass in dem schwarzen Niederschlage auch das eine oder das andere oder auch mehrere von den mit gelber und orangerother Farbe fällbaren Schwefelmetallen enthalten sein können, so kann die nähere Prüfung folgendermaassen ausgeführt werden. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst, darauf auf das Sorgfältigste getrocknet und dann in den mit *d* bezeichneten Theil des Apparates (Fig. 127) gethan. Diese Röhre steht

Fig. 127.



zunächst mit dem Chlorcalciumrohre *c*, durch dieses mit dem concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschgefässe *b* und dieses endlich mit dem Kolben *a*, worin eine chlorentwickelnde Mischung enthalten, in Verbindung, während auf der andern Seite der senkrechte Schenkel in ein etwas Wasser enthaltendes Kölbchen *e* ausmündet.

Prüfung eines durch Schwefelwasserstoff erzeugten gemengten Niederschlages.

Nachdem der Apparat vollständig zusammengesetzt worden, lässt man ihn zunächst vollständig mit Chlorgas sich anfüllen, erwärmt dann die Kugel *d* Anfangs schwach, dann allmälig stärker und endlich bis zum Glühen, während fortdauernd Chlorgas darüberströmt. Schwefelarsen, Schwefelzinn, Schwefelantimon, wenn sie vorhanden sind, werden hierbei in Chlorverbindungen verwandelt, welche überdestilliren und vom Wasser aufgenommen werden, während Gold und Platin reducirt in der Kugel zurückbleiben und nach dem Erkalten mittelst Königswassers aufgelöst werden können. Mit der Lösung wird, wie im Vorhergehenden angegeben, verfahren. Der Inhalt des Kölbchens, worin nebst freiem Chlor und Schwefelsäure die überdestillirten flüchtigen Chlormetalle sich vorfinden, wird in demselben Kölbchen mit einem Streifen reinen Zinkbleches digerirt. Hierdurch werden alle drei Metalle in Gestalt eines schwarzen Pulvers niedergeschlagen; man verdünnt mit Wasser, nimmt das übriggebliebene Zink heraus, lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit ab. Dieses Auswaschen wird noch einige Male mit frisch ausgekochtem Wasser wiederholt und endlich das zurückgebliebene schwarze Pulver mit Chlorwasserstoffsäure von 1,12 erwärmt, wodurch das Zinn gelöst, Antimon und Arsen aber ungelöst zurückbleiben. Die salzsaure Flüssigkeit kann nun portionenweise mit Schwefelwasserstoffwasser, Quecksilberchlorid und Goldchloridlösung geprüft werden. — Der von der Salzsäure nicht aufgenommene Antheil von dem schwarzen Niederschlage muss zunächst, wenn Zinn vorhanden gewesen war, wiederholt mit neuen Antheilen Salzsäure erwärmt und ausgesüsst werden, um auch die letzten Spuren des Zinns daraus zu entfernen. Darauf wird es in demselben Kölbchen mit Wasser ausgewaschen und endlich mit einem Uebermaasse von Salpetersäure in der Siedehitze behandelt, bis alle graue Farbe verschwunden. Die überschüssige Säure wird dann verjagt und der Rückstand, aus Arsensäure oder Antimonsäure oder aus beiden zugleich bestehend, mit etwas Wasser aufgenommen. Die Arsensäure wird aufgelöst, die Antimonsäure bleibt ungelöst zurück. Die Lösung wird mit stark verdünntem Salmiakgeist vorsichtig neutralisirt und darauf aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd tropfenweise zugefügt — bei Vorhandensein von Arsensäure entsteht die charakteristische ziegelrothe Trübung. Der vom Wasser nicht gelöste Theil wird zunächst wiederholt mit Wasser ausgesüsst, sodann mit Salzsäure, welche eine vollständige Lösung bewirken wird, behandelt und die gewonnene Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser auf Antimon geprüft.

Der Rückstand *b* wird nach vollständiger Aussüssung mit Schwefelwasserstoffwasser, und nachdem man hierauf das Filter am äussersten Ende mit einem Glasstabe durchstochen hat, mittelst der Spritzflasche von Neuem in das Digerirkölbchen zurückgebracht, reine Salzsäure zugefügt, die Mischung erwärmt und währenddem chlorsaures Kali in kleinen Portionen zugesetzt, bis alle schwarze Farbe verschwunden und nur Schwefel in zusammengebackenem Zustande übrig ist. Die saure Flüssigkeit wird noch heiss filtrirt, das in ein Becherglas abgeflossene Filtrat mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt, darauf im Wasserbade die überschüssige Salzsäure verdunsten gelassen und dann etwas Wasser zugefügt — ein weisser Niederschlag kann nicht wohl etwas anderes, als schwefelsaures Bleioxyd sein und weiset somit auf das Vorhandensein von Blei in der fraglichen Substanz hin. Behufs näherer Prüfung sammelt man denselben in ein Filter, süsst wiederholt zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, sodann mit Wasser aus, spült ihn endlich mittelst der Spritzpasche in das Kölbchen zurück, setzt etwas Kalilauge zu und erwärmt

Prüfung eines durch Schwefelwasserstoff erzeugten gemengten Niederschlages.

— das schwefelsaure Bleioxyd wird gelöst und kann in der alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. — Die vom schwefelsauren Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit einem Uebermaasse von Ammoniak versetzt — bei Anwesenheit von Wismuth oder Quecksilber oder beider zugleich entsteht ein weisser Niederschlag. Behufs näherer Prüfung wird dieser Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, in der möglichst geringsten Menge Salzsäure gelöst und diese Lösung mit vielem Wasser verdünnt — wenn Wismuth vorhanden ist, so entsteht eine reichliche weisse Trübung, während das Quecksilber gelöst bleibt. Man filtrirt ab und prüft das Filtrat mit Zinnchlorür auf Quecksilber. Ist solches vorhanden, so fällt Calomel nieder, welches nach geschehener Ablagerung und hierauf erfolgtem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit durch einen weiteren Zusatz von Zinnchlorür grau wird. — Die vom Wismuth- oder Quecksilberniederschlage, wenn ein solcher entstanden, abfiltrirte Flüssigkeit ist bei Anwesenheit von Kupfer blau gefärbt, gegenfalls aber farblos, und kann in letzterem Falle mittelst Schwefelwasserstoffes unmittelbar auf Cadmium geprüft werden. — Diese Prüfung aber ist unzulässig, wenn Kupfer gegenwärtig ist, sondern man versetzt in solchem Falle die blaue ammoniakalische Flüssigkeit mit Aetzkalilösung — bei Vorhandensein von Cadmium entsteht eine Trübung, und es sammelt sich am Boden ein weisser Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat. Oder man versetzt die blaue ammoniakalische Flüssigkeit mit wässeriger Blausäure bis zur Entfärbung, wodurch Ammonium-Kupfercyanür, welches durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar ist, entsteht, und giebt dann Schwefelammonium hinzu — bei Anwesenheit von Cadmium fällt gelbes Schwefelcadmium nieder.

V. Prüfung mit Schwefelammonium.

Schwefelammonium als Reagens.

§ 486. Das Schwefelammonium wird gewonnen, indem man Schwefelwasserstoffgas in wässerigen Salmiakgeist bis zur Sättigung einleitet, wobei zunächst Ammonium-Sulfhydrat = AmS, HS entsteht, und dann zu dem Producte wieder ebensoviel Ammoniak, als man Anfangs genommen, hinzufügt ($AmS, HS + NH^3 = 2 AmS$). Die Flüssigkeit ist farblos, wird aber in Berührung mit der Luft bald gelb, indem Ammoniumoxyd und Zweifach-Schwefelammonium entstehen, welchem letzteren die gelbe Farbe eigenthümlich ist. Weil aber das Zweifach-Schwefelammonium durch Säuren in Folge ausgefällten Schwefels weiss getrübt wird, was leicht zu Irrungen Veranlassung geben kann, so ist es bei qualitativen Prüfungen vorzuziehen, das Reagens *ex tempore* sich zu bereiten, indem man, wie nachstehend angegeben, verfährt:

Ein Theil von der Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder bald, noch beim Erhitzen irgend eine Fällung erlitt, oder welche, wenn eine Fällung stattgefunden, durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und von dem Niederschlage abfiltrirt worden, wird abermals mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, oder mit gutem Schwefelwasserstoffwasser vermischt und darauf Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zugefügt. Entsteht hierbei keinerlei Veränderung, so enthält die fragliche Flüssigkeit keine von den Verbindungen, welche durch Schwefelammonium zersetzbar sind (Chrom-, Aluminium-, Zink-, Mangan-

Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Uranverbindungen), und ausserdem, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit stark sauer reagirte, keine vermittelst einer freien Säure gelöste phosphorsaure oder kleesaure Salze mit alkalisch-erdiger Basis, gegenfalls entsteht eine Trübung und ein Niederschlag, und zwar:

bläulich- oder auch grünlichgrau. Dies deutet auf Chromoxyd, welches entweder als solches ursprünglich in der Lösung vorhanden war oder erst durch die zersetzende Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf vorhanden gewesene Chromsäure gebildet worden ist. Das Eine wie das Andere setzt eine farbige Flüssigkeit voraus.

Erkennung von Chromoxyd

Der Chromniederschlag ist Chromoxydhydrat, an dessen Bildung der Schwefelwasserstoff keinen Antheil hat, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man den Versuch ohne Mitanwendung des letzteren wiederholt. Der Niederschlag ist in Kalilauge zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit (α) löslich, welche bei anhaltendem Kochen (in einem Porcellanpfännchen) farblos wird unter Fällung des aufgelösten Chromoxyds. Etwa vorhandene Thonerde und Zinkoxyd bleiben gelöst, und es kann in der alkalischen Lösung die erstere durch Salmiaklösung, das letztere durch Schwefelammonium erkannt werden. — Dass die grüne alkalische Flüssigkeit (α) Chromoxyd in Auflösung enthält, kann anderweitig noch in folgender Weise erkannt werden. Man setzt braunes Bleihyperoxyd hinzu, kocht eine Zeit lang, verdünnt mit Wasser und filtrirt — das Filtrat erscheint nun gelb gefärbt, indem das Chromoxyd unter den angegebenen Verhältnissen in chromsaures Bleioxyd übergegangen ist, welches in dem überschüssigen Alkali gelöst bleibt, aus dieser Lösung aber durch Essigsäure gefällt werden kann. Thonerde und Zinkoxyd, wenn sie vorhanden waren, bleiben in der sauren essigsauren Flüssigkeit zurück.

weiss, durchscheinend und gallertartig, durch verdünnte Kalilauge und ebenso durch concentrirten Essig löslich — Thonerde.

und von Thonerde.

Der Thonerdeniederschlag ist Thonerdehydrat (oder auch phosphorsaure Thonerde), und es hat an dessen Bildung der Schwefelwasserstoff ebenfalls keinen Antheil. Die Löslichkeit in verdünnter Kalilauge und in verdünnter Essigsäure unterscheidet diesen Thonerdeniederschlag wesentlich von dem Niederschlage, welcher unter ähnlichen Verhältnissen in Zinklösung veranlasst wird und aus Schwefelzink besteht. Durch die Löslichkeit in verdünnter Kalilauge allein unterscheidet sich derselbe von den Niederschlägen, welche unter ähnlichen Verhältnissen in sauren Lösungen von phosphorsaurem und oxalsaurem Kalk, Baryt und Strontian, und ebenso von phosphorsaurer Magnesia entstehen. Wenn daher der durch Schwefelammonium erzeugte weisse Niederschlag weder durch verdünnte Kalilauge noch durch Essigsäure vollständig verschwindet, so besteht derselbe sicherlich nicht aus Thonerde allein; immerhin bleibt es aber ungewiss, ob überhaupt Thonerde vorhanden ist. Um dies nun zu ermitteln, versetzt man einen Antheil von der mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff behandelten, von allem rückständigen Schwefelwasserstoff aber durch Aufkochen befreiten Flüssigkeit mit Kalilösung bis zur starken alkalischen Reaction, schüttelt tüchtig untereinander und filtrirt. Das Filtrat wird darauf mit Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt und endlich Aetzammoniak im Ueberschuss zugefügt — ein weisser gallertartiger Niederschlag kann unter solchen Umständen nur Thonerdehydrat oder vielleicht auch phosphorsaure Thonerde sein. Durch Prüfung mit molybdänsaurem Ammoniak kann letzteres leicht ermittelt werden.

undurchscheinend flockigweiss, durch verdünnnte Essigsäure und Kalilauge nicht löslich — Zink.

Erkennung von Zink.

Der Zinkniederschlag ist hydratisches Schwefelzink und als solches besonders durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge und Essigsäure charakterisirt. Weil aber die eine oder die andere dieser Proben durch die Gegenwart anderweitiger, durch Kali fällbarer Stoffe, z. B. Magnesia, phosphorsaure und kleesaure alkalische Erden, vereitelt werden würde, so wiederholt man, wenn ein solcher Fall vorliegen kann, die Prüfung folgendermaassen: Man versetzt eine gewisse Menge von der salzsauren Flüssigkeit, woraus durch Erwärmen aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben, mit Kaliflüssigkeit im Uebermaass, schüttelt eine Zeit lang anhaltend, filtrirt und setzt zu dem Filtrate nun etwas Schwefelammoniumflüssigkeit — entsteht alsbald ein weisser Niederschlag, so kann derselbe nur Schwefelzink sein.

Prüfung eines in Essigsäure löslichen weissen Niederschlages.

undurchscheinend pulverigweiss, in verdünnter Kalilauge unlöslich, löslich in Essigsäure — ein solcher Niederschlag kann phosphorsaurer, oxalsauser, citronensaurer oder weinsaurer Baryt, phosphorsaurer, citronensaurer oder weinsaurer Kalk oder Strontian, phosphorsaure, citronensaure oder weinsaure oder oxalsaure Magnesia sein, welche ursprünglich durch Vermittelung einer freien Säure in Auflösung gehalten waren und in Folge der Abstumpfung der freien Säure durch das Ammoniak niederfallen. Eine solche Erscheinung kann somit nur in einer ursprünglich sauren Flüssigkeit sich einstellen. Um nun mit Sicherheit zur Erkenntniss der Wesenheit eines derartigen Niederschlages, von dem man ermittelt hat, dass er weder eine Thonerde-, noch eine Zinkverbindung ist, zu gelangen, wird man am besten folgendermaassen verfahren. Eine angemessene Menge von der fraglichen sauren Flüssigkeit wird mit Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction versetzt, der Niederschlag wird abfiltrirt, durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser vollständig ausgesüsst und getrocknet, darauf ein Theil davon in einem kleinen Tiegel aus Porcellan, Platin oder Eisenblech über der Weingeistlampe geglüht. Die sich darbietenden Erscheinungen können nun folgender Art sein:

es hat eine Verkohlung stattgefunden: Dieses weiset auf ein citronensaures oder weinsaures Salz hin; der Glührückstand besteht aus einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Salze, und letzteres wird beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und aufgelöst unter Zurücklassung von Kohle. Die filtrirte salzsaure Lösung wird nun durch Ammoniak nicht mehr getrübt, es sei denn, dass gleichzeitig ein phosphorsaures Salz vorhanden gewesen wäre. Von welcher Art die vorhandene Base ist, erkennt man bald, wenn man die verdünnte ammoniakalische Flüssigkeit portionenweise prüft

auf Baryt und Strontian durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Uebermaass — eine augenblickliche Trübung verräth Baryt, eine nach kurzer Weile erst eintretende Trübung giebt Strontian zu erkennen;

auf Kalk durch Zusatz von Essigsäure in Uebermaass und darauf von der Auflösung eines Oxalsäuresalzes — bei Anwesenheit von Kalk entsteht ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk;

auf Magnesia durch Zusatz von wenig Phosphorsäure, so dass die Alkalität nicht beseitigt wird, zu der Baryt-, Strontian- und kalkfrei befundenen Flüssigkeit.

es hat keine Verkohlung stattgefunden, der Glührückstand ist aber unter Aufbrausen in verdünnter Salzsäure löslich und die Lösung wird nicht mehr durch Ammoniak

gefällt — man hat es mit einem oxalsauren Salze zu thun, welches durch Glühen unter nur geringer grauer Färbung in ein kohlensaures Salz verwandelt wurde. Wenn der ursprüngliche Niederschlag in Essigsäure löslich war, so kann die Basis nicht wohl Strontian oder Kalk sein, deren kleesaure Verbindungen in Essigsäure nicht löslich sind, sondern es ist nur die Wahl zwischen Baryt oder Magnesia. Die specielle Prüfung geschieht wie im Vorhergehenden. — Die Kleesäure in einem solchen Niederschlage kann auch speciell auf die Weise erkannt werden, dass man einen Theil von dem ungeglühten Niederschlage in der möglichst geringsten Menge verdünnter Salzsäure löst und die klare Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Kalk versetzt — bei Vorhandensein von Kleesäure fällt kleesaurer Kalk nieder; oder man kocht den Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron in einem Porcellanpfännchen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Essigsäure in Ueberschuss und prüft dann mit einem Kalksalze.

Prüfung eines in Essigsäure löslichen weissen Niederschlages.

es hat keine Verkohlung stattgefunden, der Glührückstand wird aber von verdünnter Salzsäure ohne Brausen gelöst, und die Lösung wird beim Zusatz von Ammoniak abermals gefällt — man hat es mit einem phosphorsauren Salze zu thun. Behufs specieller Prüfung löst man den Glührückstand in verdünnter Salzsäure auf und unterwirft die Lösung successiv folgenden Prüfungen:

auf Baryt und Strontian: man verdünnt einen kleinen Antheil von der sauren Lösung mit Wasser und fügt dann Gypslösung zu — entsteht augenblicklich eine Trübung, so ist Baryt vorhanden; entsteht die Trübung erst nach einer Weile, so ist kein Baryt, aber Strontian gegenwärtig;

auf Kalk: man verdünnt eine Probe von der Lösung mit Wasser, fügt etwas aufgelöste Kleesäure und darauf essigsaure Kalilösung zu — stellt sich keine Trübung ein, so ist Kalk nicht vorhanden; zeigt sich aber bald oder nach einiger Zeit eine weisse Trübung, so wird diese durch Bildung von in Essigsäure unlöslichem oxalsauren Kalk veranlasst und beweist somit die Gegenwart von Kalk in dem fraglichen Niederschlage;

auf Magnesia: man fügt zu einem Antheile von der Lösung Kaliflüssigkeit im Uebermaass, lässt die trübe Mischung eine Zeit lang sieden, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, süsst den im Filter zurückgebliebenen Niederschlag sorgfältig aus, löst ihn hierauf von Neuem in verdünnter Salzsäure, versetzt die Lösung mit einem Uebermaass von kohlensaurem Ammoniak, filtrirt abermals, wenn hierdurch eine Trübung entstanden, und prüft nun das Filtrat mit einer Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht ein weisser Niederschlag, gegenfalls bleibt Alles klar;

auf Phosphorsäure: man versetzt eine sehr kleine Probe von der salzsauren Lösung mit etwas Wasser und Salzsäure, erhitzt die Mischung zum Sieden und fügt aufgelöstes molybdänsaures Ammoniak zu — ist Phosphorsäure vorhanden, so färbt sich das Gemisch gelb, und es entsteht ein gelber Niederschlag.

undurchscheinend weiss und pulverig, in verdünnter Kalilauge und Essigsäure unlöslich und bei näherer Prüfung sich doch nicht als zinkhaltig erweisend: ein solcher Niederschlag kann kaum etwas Anderes als oxalsaurer Kalk oder oxalsaurer Strontian sein. Behufs der näheren Ermittelung fällt man einen Theil der sauren durch Aufkochen von Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit mit Aetz-

Prüfung eines weissen in Essigsäure unlöslichen nicht zinkischen Niederschlages.

Prüfung eines weissen in Essigsäure unlöslichen nicht zinkischen Niederschlages.

ammoniak, filtrirt, süsst den Niederschlag vollständig aus, trocknet, glüht und übergiesst den Glührückstand in einem Probircylinder mit verdünnter Salzsäure — war der Niederschlag ein oxalsaures Salz gewesen, so wird der Glührückstand durch Salzsäure unter Brausen gelöst, und die Lösung erleidet nun durch Ammoniak keine Fällung mehr, es sei denn, dass nebenbei auch ein phosphorsaures Salz vorhanden wäre, wie z. B. in manchen Arten von Harnsteinen. — Ausserdem können die Bestandtheile der genannten oxalsauren Salze ohne Zerstörung der Kleesäure auch auf die Art nachgewiesen werden, dass man den Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht, filtrirt, in Betreff der Aufsuchung der Säure das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und hierauf mit der Lösung eines Kalksalzes prüft, und in Betreff der Aufsuchung der Base den im Filter zurückgebliebenen Rückstand mit verdünnter Essigsäure behandelt und die essigsaure Lösung auf Strontian mit verdünnter Schwefelsäure, auf Kalk mit Kleesäurelösung prüft.

röthlichweiss oder fleischfarben: Mangan.

Erkennung von Mangan.

Der Manganniederschlag besteht aus hydratischem Schwefelmangan, welches, wie das Schwefelzink, in Kaliflüssigkeit unlöslich ist, sich aber in Essigsäure löst, und dessen Entstehen zu erkennen giebt, dass die fragliche Flüssigkeit ein Manganoxydul- oder dem entsprechendes Manganhaloidsalz enthält, deren Lösung, wenn verdünnt, fast farblos, wenn concentrirt, blassröthlich gefärbt ist. Die Farbe des Schwefelmanganniederschlages ist zwar für das Mangan charakteristisch, wird aber leicht durch geringe Spuren anderer Metalle, besonders Eisen, beeinträchtigt, und fällt dann mehr schmutzig- oder grauweiss aus. Zeigt sich daher die Farbe des durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlages von zweifelhafter Beschaffenheit, so wird man immer gut thun, die pyrochemische Manganprobe vorzunehmen. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von kohlensaurem Natron, taucht diese in die fragliche Flüssigkeit oder auch in den auf einem Filter gesammelten Niederschlag und erhitzt dann von Neuem in der äussern Flamme — die Probe färbt sich bei Gegenwart von Mangan blaugrün, durch Bildung von mangansaurem Natron; in der inneren Flamme verschwindet die Farbe, erscheint aber in der äussern von Neuem. Diese Probe wird durch die Gegenwart von Thonerde und Zink nicht beeinträchtigt, wohl ist aber dies umgekehrt der Fall. Will man daher bei Entstehung eines Schwefelmanganniederschlages gleichzeitig auch auf Thonerde und Zink prüfen, so geschieht es am besten auf die Art, dass man eine Probe von der salzsauren Lösung nach Entfernung allen Schwefelwasserstoffs mit einem Uebermaasse von Kalilösung erwärmt, wodurch alles Mangan gefällt wird, Zinkoxyd und Thonerde aber gelöst bleiben, sodann filtrirt und das Filtrat portionenweise auf Zink mittelst Schwefelwasserstoffs, auf Thonerde mittelst Salmiaklösung prüft.

dunkelbraun: Uran.

Erkennung von Uran.

Der Uranniederschlag besteht aus Schwefeluran, ist in einem Ueberschuss von Schwefelammonium ein wenig löslich, daher die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit Anfangs schwärzlich gefärbt erscheint; später setzt sich jedoch der Niederschlag völlig ab. — Die Lösung der Uranoxydsalze in Wasser oder Salzsäure ist gelb; die erstere wird durch Gallustinctur dunkelbraun gefällt; kohlensaures Kali bewirkt darin eine gelbe Fällung von Uranoxydkali, welches in einem Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöslich ist; wird die alkalische Lösung von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt und zu dem Filtrat Aetzkaliflüssigkeit zugesetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag. Die Unlöslichkeit des Uranoxyds in kaustischem Kali giebt ein Mittel an die Hand, Thonerde und Zinkoxyd, wenn sie gleichzeitig vorhanden sind, zu erkennen. Vor-

handenes Mangan kann am schnellsten auf pyrochemischem Wege erkannt werden.

schwarz und in verdünnter Salzsäure leicht löslich: Eisen.

Der Niederschlag ist hydratisches Schwefeleisen und durch seine Leichtlöslichkeit in verdünnter Salzsäure wesentlich von den ähnlichen Niederschlägen unterschieden, welche durch Schwefelammonium in Nickel- und Kobaltlösungen veranlasst werden. Als weitere controllirende Reagentien dienen gelbes und rothes Blutlaugensalz, insofern nämlich das Eisen in einer Lösung entweder als Oxydul oder als Oxyd oder in beiden Formen zugleich enthalten sein kann (vgl. S. 516). Die Empfindlichkeit des Schwefelammoniums gegen Eisen ist übrigens ausserordentlich gross, daher auch die durch Schwefelammonium in Auflösungen von Zink- und Thonerdesalzen und ebenso auch von Mangansalzen hervorgebrachten Niederschlägen durch die kleinste Quantität mit anwesenden Eisens mehr oder weniger missfarbig werden. Erkennung von Eisen.

Will man in solchem Falle derartige geringfügige Spuren von Eisen beseitigen, so setzt man zu der überschüssige Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit eine geringe Menge chlorsaures Kali zu, kocht eine kurze Weile, fällt dann mit einem Ueberschusse von Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat ist nun vollständig eisenfrei, doch ist gleichzeitig mit dem Eisen auch die Thonerde niedergefallen. Zinkoxyd und Mangan sind aber in der Flüssigkeit verblieben und werden nun beim Zugeben von Schwefelammonium das erstere an dem reinweissen, das letztere an dem röthlich-weissen Niederschlage erkannt, wofern nämlich nichts von den nachfolgenden Metallen (Nickel und Kobalt) vorhanden ist. Um in dem durch Aetzammoniak erzeugten eisenhaltigen Niederschlage die Thonerde zu erkennen, kocht man denselben mit etwas verdünnter Kalilauge, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und fügt dann Ammoniak zu. (Bei allen diesen Operationen darf man übrigens niemals ausser Acht lassen, dass bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen Thonerde und Eisenoxyd durch Alkalien nicht gefällt werden, nur das Eisen wird auch unter solchen Verhältnissen durch Schwefelammonium niedergeschlagen.)

schwarz und in verdünnter Salzsäure unlöslich oder doch höchst wenig löslich. Diess weist auf Nickel oder Kobalt oder auch beide zugleich hin.

Der Niederschlag ist Schwefelnickel, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden, wofern eine Ausfällung nothwendig war, eine grüne Farbe besitzt, durch Ammoniak im Uebermaasse violett-blau wird und Aetzkali in dieser Lösung einen apfelgrünen Niederschlag hervorruft. Galläpfeltinctur fällt die Nickellösung nicht. Der Niederschlag ist Schwefelkobalt, wenn die ursprüngliche, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare oder ausgefällte Lösung blassroth gefärbt ist, Aetzammoniak darin einen bläulichen Niederschlag hervorruft, welcher durch ein Uebermaass desselben Fällungsmittels zu einer bräunlich-röthlichen Flüssigkeit gelöst wird. Eine auf dem Platindraht befindliche Boraxperle in die Kobaltlösung getaucht und dann wieder umgeschmolzen, erscheint blau. Diese letzte Probe gestattet es, auch bei Vorhandensein von Nickel das Kobalt zu erkennen. Soll aber bei Vorhandensein von Kobalt das Nickel nachgewiesen werden, so muss man, wie S. 563 angegeben, verfahren. Nickel und Kobalt.

Prüfung eines gemengten schwarzen Niederschlages.

In einem durch die vereinigte Wirkung des Schwefelwasserstoffs und Ammoniaks erhaltenen Niederschlage, welcher in verdünnter Salzsäure nicht vollständig löslich ist, können, wenn der fragliche Körper ein gemengter war, ausser Kobalt und Nickel natürlicherweise auch solche Niederschläge enthalten sein, welche von der verdünnten Salzsäure gelöst werden. Um dieses zu ermitteln, stellt man eine angemessene Menge von dem Niederschlage dar, sammelt denselben in ein Filter, süsst ihn wiederholt mit Wasser aus, zu welchem man einige Tropfen Schwefelammonium zugefügt, durchsticht dann das Filter mit einem Glasstabe und spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Digerirkölbchen ein. Man fügt dann etwas reine Chlorwasserstoffsäure zu und digerirt eine Zeitlang in gelinder Wärme. Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten (Schwefelkobalt oder Schwefelnickel oder beide zugleich) und spült letzteres gut aus. Erscheint das Filtrat farblos, so kann es nicht wohl Chrom- oder Uranoxyd enthalten, gegenfalls erscheint es im ersteren Falle grün, im zweiten gelb. Auf Eisengehalt kann es unmittelbar mittelst rothen Blutlaugensalzes, auf Mangan mittelst des Löthrohrs geprüft werden. Um Zink und Thonerde zu ermitteln, müssen die beiden letzten Metalle, wenn sie vorhanden sind, zunächst fortgeschafft werden. Man versetzt zu diesem Zwecke die überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthaltende Lösung mit etwas chlorsaurem Kali und kocht, bis alles freie Chlor entwichen, fügt dann Aetzkaliflüssigkeit bis zur starken alkalischen Reaction hinzu, erwärmt etwas und filtrirt. Das Filtrat wird nun mittelst Schwefelammoniums auf Zink, mittelst Chlorammoniums auf Thonerde geprüft. Das erstere Reagens bewirkt nämlich, wenn Zink vorhanden, einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, das zweite fällt Thonerdehydrat nieder, indem durch Wechselwirkung zwischen dem Kali und dem Chlorammonium Chlorkalium und Ammoniumoxyd entstehen, welche beide die Thonerde nicht zu lösen vermögen. — Der von der Salzsäure nicht gelöste Antheil von dem schwarzen Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf die vorerwähnte Weise auf Nickel und Kobalt geprüft.

VI. Prüfung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd.

Kohlensaures Ammoniumoxyd als Reagens.

Dieses Reagens wird gewonnen, indem man eine Auflösung des gewöhnlichen (anderthalb-)kohlensauren Ammoniumoxyds in 8 Th. Wasser mit, dem Gewichte nach, ebensoviel Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, als festes Salz zur Lösung angewendt worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruche nach Ammoniak, beim Erhitzen auf Platinblech vollständig flüchtig, nach Sättigung mit verdünnter Essigsäure (concentrirtem Essig) durch Baryt- und Silberlösung und auch nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar. Die Anwendung geschieht folgendermaassen:

§ 487. Von der fraglichen Lösung des fraglichen Körpers oder der ursprünglich flüssigen Substanz, welche entweder durch successiven Zusatz von Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht afficirt wird, oder von dem durch irgend eines von den genannten Reagentien hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirt worden, wird eine kleine Probe mit etwas von dem Reagens versetzt. Zeigt sich bald und auch beim Erwärmen keine Veränderung, so enthält die Füssigkeit keine von den Verbindungen, welche durch kohlensaures Ammoniumoxd zersetzt werden, wohin, unter den gegebenen Verhältnissen, die Baryum-, Strontium- und Calciumsalze gehören. Ist aber eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag entstanden, so

deutet es auf das Vorhandensein des einen oder des andern, oder mehrerer dieser Körper hin. Im letzteren Falle, d. h. wenn man möglicherweise eine gemengte Substanz vor sich hat, ist es am zweckmässigsten, die Lösung nach erschöpfender Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, mit kohlensaurem Ammoniak auszufällen, den Niederschlag sorgfältig auszuwaschen, dann in verdünnter Salzsäure zu lösen und mit dieser Lösung die nachstehenden speciellen Prüfungen auszuführen:

auf Baryt und Strontian. Man verdünnt etwas von der Lösung mit Wasser, setzt soviel Salzsäure zu, als zum Hervorbringen einer sauren Reaction nothwendig (wenn die fragliche Flüssigkeit bereits sauer reagirt, ist diess natürlicherweise nicht nöthig) und giebt dann klares Gypswasser hinzu — entsteht weder augenblicklich, noch nach kurzer Weile eine Trübung, so sind Baryt und Strontian nicht vorhanden. Dagegen deutet eine augenblicklich eintretende weisse Trübung auf Baryt, eine erst nach kurzer Weile sich einstellende auf Strontian. — Die Aufsuchung von Strontian bei Vorhandensein von Baryt kann in folgender Weise bewerkstelligt werden: Die fragliche Flüssigkeit wird durch verdünnte Schwefelsäure vollständig ausgefällt, der Niederschlag, schwefelsauren Baryt und möglicherweise auch schwefelsauren Strontian enthaltend, wird in ein Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, darauf das Filter durchstochen, der Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen eingespült, dann eine gemengte Lösung von wenig schwefelsaurem und vielem kohlensauren Ammoniak zugefügt und das Ganze unter Umschütteln eine Zeitlang digerirt. Man filtrirt hierauf, süsst den Rückstand zunächst mit reinem Wasser, darauf mit verdünnter reiner Salzsäure aus und prüft letzteres Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure — eine weisse Trübung giebt nun unbedingt Strontian zu erkennen, da unter den beschriebenen Verhältnissen der schwefelsaure Baryt durch das kohlensaure Ammoniak nicht zersetzt wurde; Erkennung von Baryt und Strontian.

auf Kalk, nachdem die Prüfung auf Baryt und Strontian erfolglos geblieben: Man verdünnt etwas von der Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, falls sie sauer sein sollte, fügt dann kleesaures Ammoniak und darauf Essigsäure bis zur sauren Reaction zu — bei Anwesenheit von Kalk entsteht ein weisser Niederschlag durch Bildung von in freier Essigsäure unlöslichem oxalsauren Kalk. — Um Calciumsalze bei Vorhandensein von Baryum- oder Strontiumsalzen zu erkennen, muss die gemischte Lösung zunächst mit verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt, dann filtrirt und nach geschehener Neutralisation mit Aetzammoniakflüssigkeit in der oben angegebenen Weise mit Kleesäure geprüft werden.

VII. Prüfung mit phosphorsaurem Ammoniumoxyd.

Man bereitet dieses Reagens unmittelbar, indem man flüssige reine Phosphorsäure mit Aetzammoniak in Uebermaass versetzt, das Ganze hierauf erwärmt und filtrirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach Ammoniak riecht, durch Silberoxydlösung blassgelb, durch Barytlösung weiss gefällt wird. Der eine wie der andere Niederschlag müssen in verdünnter reiner Salpetersäure löslich sein. Phosphorsaures Ammoniumoxyd als Reagens.

§ 488. Von der fraglichen Lösung, welche durch successiven Zusatz von Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniumoxyd nicht verändert, oder

Erkennung von Magnesia.

von den dadurch bewirkten Niederschlägen vollständig getrennt worden, wird eine kleine Probe, welche aber jedenfalls freies Ammoniak enthalten muss, mit obigem Reagens versetzt, und die Mischung mit einem Glasstabe wohl umgerührt — findet auch nach einiger Zeit weder Trübung noch Fällung statt, so ist kein **Magnesiasalz** vorhanden, gegenfalls entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ($AmO\,2\,MgO, PO^5 + 12\,HO$).

VIII. Prüfung auf Alkalien.

§ 489. Eine Flüssigkeit oder Lösung, welche durch die verschiedenen in den vorhergehenden Abschnitten genannten und in der angegebenen Reihenfolge angewandten allgemeinen Reagentien ohne Erfolg geprüft worden, kann von basischen Substanzen nur noch das eine oder das andere, oder mehrere von den Alkalien im engeren Sinne, nämlich Ammoniumoxyd, Kali, Natron, enthalten. Um dieses zu ermitteln, werden folgende Prüfungen angestellt:

a) Prüfung auf Ammoniak.

Erkennung von Ammoniak.

Liegt die fragliche Substanz in fester Form vor, so mengt man etwas davon mit einem Uebermaass von Natronkalk, schüttet das Gemeng in einen Probircylinder, fügt etwas Wasser zu und erwärmt — die Anwesenheit von Ammoniak giebt sich durch den Geruch, durch die Entstehung weisser Nebel, wenn man einen mit nicht rauchender Salzsäure benetzten Glasstab nahe an die Mündung des Cylinders hält, zu erkennen, endlich kann unter solchen Umständen das Ammoniak auch erkannt werden, indem man einen benässten Streifen rothen Lackmuspapiers etwas in die Mündung des Cylinders taucht, mit der Vorsicht, die Wände nicht zu berühren — bei Anwesenheit von Ammoniak färbt sich das Papier blau.

Liegt die fragliche Substanz in Auflösung vor, so schüttet man etwas Natronkalk oder auch ein Stückchen geschmolzenen Aetzkali's in einen Probircylinder, giebt darauf etwas von der Flüssigkeit hinzu und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden.

b) Prüfung auf Kali.

Erkennung von Kali.

Hat sich durch die vorgängigen Prüfungen ergeben, dass der zu prüfende Körper von basischen Stoffen nur Kali oder Natron enthalten kann, so wird ein Theil davon in 8—10 Th. Wasser gelöst, oder, wenn der zu prüfende Körper eine Flüssigkeit ist, man verdampft etwas davon zur Trockne, löst dann den Rückstand in 8 bis 10 Theilen Wasser auf, neutralisirt mit Salzsäure, falls die Lösung alkalisch reagiren sollte, und prüft endlich einzelne Portionen mit Weinsäurelösung und mit Platinchloridlösung — bei Anwesenheit von Kali entsteht durch ersteres Reagens bald oder nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag (saures weinsaures Kali), durch das zweite ein gelber Niederschlag (Kalium-Platinchlorid).

War der auf Kali zu prüfende Körper als ammoniakhaltig, aber sonst frei von anderweitigen basischen Substanzen (Natron ausgenommen) erkannt worden, so muss, bevor man die soeben beschriebenen Prüfungen auf Kali vornimmt, das Ammoniak fortgeschafft werden. Um dieses auszuführen, giebt man etwas von der Lösung in eine Schaale, erhitzt über

der Weingeistlampe bis zum Sieden und fügt währenddem reines kohlensaures Natron in kleinen Portionen so lange hinzu, als noch ammoniakalische Dämpfe durch den Geruch wahrgenommen werden können. Man dampft zur Trockene ein und verfährt mit dem Rückstande wie im Vorhergehenden. Erkennung von Kali.

Enthält der fragliche Körper irgend etwas durch Chlorwasserstoffsäure Fällbares (Schwefel, Schwefelmetalle, Kiesel- oder Antimonsäure, Quecksilberoxydul, Silber- und Bleioxyd), so wird dessen Lösung zunächst durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt und das Filtrat darauf mit kohlensaurem Natron geprüft. Bringt auch letzteres Reagens einen Niederschlag hervor, so muss davon zu der kochenden fraglichen Lösung ebenfalls im Uebermaass zugefügt werden. Man filtrirt hierauf und verfährt mit dem Filtrate wie im Vorhergehenden.

c) Prüfung auf Natron.

Hat sich durch die vorhergehenden Prüfungen die Abwesenheit jeder Basis, Natron ausgenommen, ergeben, und es geht aus Allem hervor, dass ein anorganischer basischer Körper vorhanden sein muss, so kann dieser nun allerdings (abgesehen von den seltneren anorganischen basischen Körpern, welche hier nicht in Betracht genommen worden sind) nicht wohl etwas anderes als Natron sein, für welches wir als sicheres positives Reagens unter den angegebenen Verhältnissen nur die Löthrohrflamme haben (vgl. S. 733), welche Reaction durch die Anwesenheit von Kali und ebenso auch nicht durch die Anwesenheit von Ammoniak, welches in der Glühhitze entweicht, beeinträchtigt wird. Erkennung von Natron.

Enthält jedoch der fragliche Körper irgendwelche durch Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak fällbare Substanzen, so müssen diese behufs der nachträglichen Prüfung auf Natron, wenn eine solche wünschenswerth, zuvor entfernt, die zuletzt resultirende Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand in einem kleinen Tiegel von Eisenblech allmälig bis nahe zum Glühen erhitzt werden. Der Glührückstand wird, wenn eine Verkohlung stattgefunden, mit Wasser aufgenommen, filtrirt, eingetrocknet und mit einem kleinen Theile von diesem Reste nun die Löthrohrprobe vorgenommen. Den übrigen Rest übergiesst man in einem Platinschälchen mit etwas Schwefelsäure und erhitzt abermals bis zum Glühen, um alle etwa vorhandenen flüchtigen Säuren auszutreiben. Man nimmt dann mit Wasser auf, filtrirt, versetzt mit einem Uebermaasse von essigsaurem Baryt, filtrirt abermals, lässt verdunsten, erhitzt zuletzt bis zum Glühen, nimmt von Neuem mit Wasser auf, filtrirt und verdunstet. In dem Rückstande sind das vorhanden gewesene Kali oder Natron oder beide zugleich in Form von kohlensauren Salzen enthalten. Mittelst des Löthrohrs kann man sich leicht von der Gegenwart des Natrons oder des Kali's, wenn ersteres nicht vorhanden, überzeugen, oder im entgegengesetzten Falle die Probe mit Platinchlorid anstellen, nachdem man vorher mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt hat.

Aufsuchung der sauren Bestandtheile (Säuren) oder deren Stellvertreter.

IX. Prüfung auf organische Säuren.

§ 490. Wenn die Art der vorhandenen Säure sich bei der Prüfung durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff nicht ergiebt, diese also keine Kohlensäure, schwefelige, unterschwefelige und Unterschwefelsäure, keine chlorige, Chlor-, Iod- und Brom- Prüfung auf Säuren.

Prüfung auf organische Säuren im Allgemeinen.

säure —, keine Kieselsäure, keine Sulfosäure, endlich auch keine Säure des Mangans, Chroms, Arsens und Antimons ist, der fragliche, in Wasser lösliche Körper auch kein Schwefel- und Cyanmetall enthält, so suche man zunächst zu ermitteln, ob die vorhandene Säure eine anorganische oder organische ist. Zu diesem Ende wird eine Probe von der Lösung des fraglichen Körpers, wofern sie sauer reagirt oder durch kohlensaures Natron eine Fällung erleidet, mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction, oder so lange, als dadurch eine Fällung veranlasst wird, versetzt und erwärmt; die Mischung, wenn sie trübe geworden, wird filtrirt, das Filtrat in einem dünnwandigen Porcellanschälchen eingetrocknet, und der Rückstand allmälig bis zum Glühen erhitzt — findet eine Schwärzung statt, so war eine organische Säure vorhanden, gegenfalls hat man es nur mit einem anorganischen Salze zu thun. Zur Ermittelung der Säure dieses Salzes verfährt man folgendermaassen, wobei man natürlicherweise nicht ausser Acht lässt, dass durch die Gegenwart gewisser Basen, deren Anwesenheit im Verlauf der vorhergehenden Prüfung ermittelt worden ist, das Vorhandensein gewisser Säuren schon von vornherein ausgeschlossen, eine Prüfung darauf daher überflüssig ist. Wo man z. B. Baryt, Strontian oder Bleioxyd gefunden hat, kann von Schwefelsäure, und wenn die Füssigkeit neutral war, ebenso wenig von Phosphorsäure, Kleesäure, Citron- und Weinsäure nicht die Rede sein.

Es hat keine Schwärzung stattgefunden.

X. Prüfung mit salpetersaurem Baryt.

Salpetersaurer Baryt als Reagens.

Der salpetersaure Baryt wird als Reagens nur in Form von wässeriger Lösung angewandt, welche zu diesem Zwecke durch Auflösen von 1 Th. chemisch-reinem salpetersauren Baryt in 16 Th. Wasser bereitet wird. Diese Flüssigkeit ist neutral und wird weder durch Silberlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt. Vor Anwendung des Reagens selbst hat man zu berücksichtigen, ob der fragliche Körper irgendwelche durch Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung oder kohlensaures Natron oder beide zugleich fällbare Substanzen enthält oder nicht. Ist letzteres der Fall, so kann die nachstehende Prüfung unmittelbar vorgenommmen werden. Findet aber das erstere statt, so wird die Flüssigkeit zunächst mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff ausgefällt, sodann erforderlichenfalls mit kohlensaurem Natron in der Siedehitze behandelt, darauf filtrirt und mit dem Filtrate die nachstehende Prüfung ausgeführt.

§ 491. Eine Probe von der concentrirten Lösung des fraglichen Körpers wird, wenn sie neutral, unmittelbar, oder nach vorgängiger Neutralisation mit Aetzammoniak, wenn sie sauer, mit Salpetersäure, wenn sie alkalisch reagirt, mit dem genannten Reagens geprüft. Findet hierbei keine Trübung statt, so ist keine der noch unbekannten anorganischen Säuren vorhanden, deren neutralisirte Lösung den salpetersauren Baryt zerlegt, nämlich

Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kleesäure und Borsäure. Eine weisse Trübung dagegen deutet auf die eine oder andere, oder mehrere der genannten Säuren.

Schwefelsäure. Eine sehr kleine Probe von der Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugefügt und darauf aufgelöster salpetersaurer Baryt zugesetzt — entsteht eine Trübung, so ist Schwefelsäure vorhanden, gegenfalls fehlt dieselbe. Diese Prüfung auf Schwefelsäure kann übrigens in allen Fällen mit der ursprünglichen Flüssigkeit unmittelbar vorgenommen werden, wofern nur dieselbe beim Ansäuern keine Trübung erleidet. Wäre aber dieses Letztere der Fall, so müsste die Flüssigkeit zunächst mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, erwärmt und von dem entstandenen Niederschlage klar abfiltrirt werden. Erkennung von Schwefelsäure,

Phosphorsäure. Eine kleine Probe von der Flüssigkeit wird durch einige Tropfen Aetzammoniak alkalisch gemacht, darauf von einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Auflösung von salpetersaurer Magnesia zugefügt — eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) giebt, bei Abwesenheit von Arsensäure, die Gegenwart von Phosphorsäure zu erkennen. — Erleidet die fragliche Flüssigkeit durch den vorgängigen nothwendigen Zusatz von Ammoniak eine Trübung, so ist die Prüfung in dieser Weise natürlich unausführbar. Man muss in solchem Falle verfahren, wie eingangs angegeben, d. h. die fragliche Lösung mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss kochen, filtriren und mit dem Filtrat die Prüfung vornehmen, oder besser noch, man stellt die Molybdänprobe an, indem man einen Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure versetzt, die Mischung erhitzt und hierauf von einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak zufügt — die Anwesenheit von Phosphorsäure giebt sich durch eine gelbe Färbung und einen bald darauf eintretenden ähnlichen Niederschlag unzweifelhaft (bei Abwesenheit von Arsensäure) zu erkennen, — oder endlich, man sondert den durch Ammoniak erzeugten und durch einen Ueberschuss desselben nicht wieder gelösten Niederschlag ab und untersucht ihn für sich auf Phosphorsäure (vgl. S. 151). — Neuerdings hat W. Knop auf das essigsaure Uranoxyd aufmerksam gemacht, als auf ein Reagens für Phosphorsäure, welches alle Vortheile der ammoniakalischen Magnesialösung und des molybdänsauren Ammoniaks verbindet, indem es aus jedweder sauren, zuvor durch Schwefelwasserstoff behandelten, darauf mit einem Ueberschuss von essigsaurem Ammoniak und von Essigsäure versetzten und erwärmten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit alle Phosphorsäure in Gestalt einer gelblichweissen ammoniakhaltigen Verbindung ($NH^4O\ 2Ur^2O^3 + PO^5 + Aq.$) niederschlägt, welche beim Glühen $2Ur^2O^3$, PO^5 hinterlässt, dessen Phosphorsäuregehalt 20 %, also $\frac{1}{5}$ des ganzen Gewichts des Glührückstandes beträgt. Das Reagens selbst stellt man sich am besten dar durch Auflösen des mittelst Ammoniaks in Uranoxydlösung gewonnenen Niederschlages (Uranoxyd-Ammoniak) in concentrirtem Essig. Man kann aber auch eine salzsaure Lösung anwenden; man versetzt in solchem Falle die zu prüfende salzsaure Flüssigkeit zunächst mit einem Uebermaasse von flüssigem essigsauren Ammoniumoxyd, dann mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit dem Reagens. Phosphorsäure,

Oxalsäure. Eine kleine Probe von der Flüssigkeit wird, wenn sie sauer ist, mit Aetzammoniak neutralisirt, darauf Essigsäure bis zur sauren Reaction, und zwar in jedem Falle, die Flüssigkeit mag neutral oder alkalisch reagiren, und endlich eine geringe Menge aufgelösten essigsauren Kalks zugefügt — eine weisse Trübung verräth das Vorhandensein von Kleesäure. Kleesäure

Borsäure. Man lässt auf einem Platinblech etwas von der Flüssigkeit eintrocknen, giebt zu dem Rückstande einige Tropfen concentrirte und Borsäure.

Schwefelsäure, darauf Weingeist zu und zündet diesen an — bei Vorhandensein von Borsäure erscheint die Flamme des Weingeistes grün gefärbt, besonders am Saume und kurz vor dem Verlöschen. Diese Probe kann auch unmittelbar mit dem festen Körper ausgeführt werden, wofern derselbe nur kein Kupfer enthält.

Prüfung eines durch salpetersauren Baryt erzeugten Niederschlages.

Wenn bei der oben beschriebenen allgemeinen Prüfung einer neutralen Lösung mit salpetersaurem Baryt ein Niederschag entstand, so kann auch unmittelbar, behufs weiterer Prüfung, zu der trüben Flüssigkeit verdünnte Salpetersäure zugefügt werden — verschwindet die Trübung, so ist Schwefelsäure nicht vorhanden; verschwindet sie nicht, oder wenigstens doch nicht vollständig, so ist Schwefelsäure anwesend.

Man kann nun hierauf die saure Flüssigkeit von dem zurückgebliebenen Niederschlage abfiltriren und das saure Filtrat von Neuem mit Ammoniak neutralisiren — bleibt alles klar, so kann nicht wohl Phosphorsäure oder Kleesäure nebenbei vorhanden gewesen sein, weil sonst der durch die freie Salpetersäure in Auflösung übergeführte phosphorsaure und kleesaure Baryt beim Abstumpfen der freien Säure von Neuem zum Vorschein gekommen sein würde. Mit dem borsauren Niederschlage ist dies nicht so ganz gewiss, weil der borsaure Baryt in dem entstandenen Ammoniumsalz ziemlich reichlich löslich ist.

Der durch Ammoniak wieder erzeugte Barytniederschlag kann nun leicht weiter auf Phosphorsäure und Kleesäure untersucht werden. Man sammelt denselben in ein Filter, süsst ihn mit Wasser aus, durchsticht das Filter mit einem Glassstabe, spült den Niederschlag mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, fügt etwas Schwefelsäure zu, schüttelt tüchtig und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit portionenweise auf Phosphorsäure durch unmittelbare Zufügung von einer ammoniakalischen Magnesiasalzlösung, — auf Kleesäure mittelst einer Gypslösung nach vorgängiger Ansäuerung durch Essigsäure geprüft.

XI. Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd wird als Reagens in Form von wässeriger Lösung angewandt, welche zu diesem Behufe durch Auflösen von 1 Th. geschmolzenem Salze (sogenanntem Höllenstein) in 50 Th. destillirten Wassers bereitet wird. Es ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, die auch bei grössester Verdünnung durch Chlorwasserstoffsäure eine weisse Trübung erleidet, welche beim Zusatz von Salmiakgeist sehr schnell wieder verschwindet.

Salpetersaures Silberoxyd als Reagens.

§ 492. Behufs der Vornahme der Prüfung wird eine Probe von der ursprünglichen Flüssigkeit oder Auflösung, falls dieselbe nicht schon an und für sich sauer reagirt, mit Salpetersäure stark angesäuert (sollte hierbei irgend welche Trübung eintreten, so muss die Mischung zunächst wieder klar filtrirt und etwa entwickelter Schwefelwasserstoff durch Erwärmen ausgetrieben

werden) und darauf etwas Weniges von der salpetersauren Silberoxydflüssigkeit zugesetzt werden — tritt keine Fällung ein, so gehört der fragliche Körper nicht zu den, welche bei vorwaltender Salpetersäure durch Silberlösung gefällt werden (Chlor-, Brom- und Iodmetalle oder Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff). Entsteht jedoch eine weisse Trübung (Chlor-, Brom- oder Iodsilber, letzteres hat einen Strich ins Gelbliche), so müssen zur nähreren Ausmittelung nachstehende specielle Prüfungen vorgenommen werden. (Ueber die anderweitigen durch Silberlösung fällbaren Verbindungen vergl. S. 668.) Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Chlor. Zu der durch Silberlösung getrübten Probe wird Aetzammoniak bis zur stark alkalischen Reaction tropfenweis zugefügt — verschwindet hierbei die Trübung leicht und vollständig, so hat man es mit einer Chlorverbindung zu thun. — Hierbei ist aber zu bemerken, dass, wenn bei der Aufsuchung des basischen Bestandtheils als solchen, ein Körper aufgefunden worden, welcher durch Ammoniak niedergeschlagen wird (z. B. Thonerde, Blei, Wismuth, Quecksilber, Eisen, Mangan), derselbe vor Anstellung der eben beschriebenen Prüfung entfernt werden muss. Zu diesem Behufe wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salpetersäure sauer gemacht, Silberlösung zugefügt u. s. w. Oder man sammelt den durch Silberlösung in der sauren Flüssigkeit erzeugten Niederschlag in einem Filter, süsst ihn durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser gut aus, durchsticht dann das Filter, spült den Inhalt in ein Kölbchen ein und prüft nun durch allmäligen Zusatz von Salmiakgeist dessen Löslichkeit in diesem Reagens. — Bromsilber bedarf zur Lösung viel Salmiakgeist, Iodsilber ist fast gänzlich unlöslich. Erkennung von Chlor,

Iod. Ist bei dem vorhergehenden Versuche durch ein Uebermaass an Ammoniak der Niederschlag nicht verschwunden, so hat man es wahrscheinlich mit einer Iodverbindung zu thun, wovon man sich noch ganz speciell folgendermaassen überzeugen kann. Man setzt zu einer kleinen Probe von der Lösung etwas frisch-bereiteten Stärkekleister, darauf verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und endlich tropfenweise gutes Chlorwasser zu — das Vorhandensein eines Iodmetalls giebt sich durch Blauwerden der Mischung zu erkennen. Vergl. ausserdem S. 136. Iod

Brom. Bei Abwesenheit von Iod erkennt man das Vorhandensein eines Brommetalls dadurch, dass man zu etwas von der concentrirten wässerigen Lösung des fraglichen Körpers gutes Chlorwasser und dann Aether zufügt — war eine Bromverbindung vorhanden, so wurde durch Chlor das Brom frei gemacht und letzteres vom Aether aufgenommen, welcher nun als eine gelbgefärbte Flüssigkeit auf der Salzlösung aufschwimmt. Hatte man bei der vorhergehenden Prüfung Iod aufgefunden, so muss es, bevor die Prüfung auf Brom ausgeführt werden kann, fortgeschafft werden, und zwar entweder in der Form von Kupferiodür oder mittelst Chloroforms (vgl. S. 58). Oder man verfährt folgendermaassen: Man macht die Flüssigkeit, wenn sie alkalisch sein sollte, durch einige Tropfen Salzsäure sauer, fügt etwas dünnen, durchaus gleichmässigen Stärkekleister (1 Stärke auf 50 Wasser) hinzu und darauf tropfenweise schwaches Chlorwasser, bis die Iodreaction eintritt. Man fährt mit dem Zusatz von Chlorwasser fort. Ist nun Iod allein vorhanden, so geht die indigblaue Farbe der Stärke allmälig in eine weinrothe über, welche Farbe immer heller roth wird, bis die Stärke entfärbt ist und bei und Brom.

weiterem Zusatz von Chlorwasser eine gelbe Färbung eintritt. Geht aber die blaue Farbe der Iodstärke nicht in's Weinrothe über, sondern in's Bräunliche, in's Orange und zuletzt in's Gelbe, so kann man sicher auf die Gegenwart von Brom schliessen. Es beruht diese Reaction darauf, dass das Chlor die Iodverbindung früher zersetzt, als die Bromverbindung. Sowie die Zersetzung dieser letzteren beginnt, entsteht Bromiod, welches die Stärke orange färbt, während diese durch Brom allein nur schwachgelb gefärbt wird (Th. Marsson).

XII. Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul.

Erkennung von Salpetersäure.

§ 493. Die Prüfung mit diesem Reagens hat zum Zwecke, die An- oder Abwesenheit eines salpetersauren Salzes zu erkennen. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, filtrirt, wenn hierdurch eine Fällung stattgefunden, und von dem Filtrat darauf tropfenweise zu einer Mischung aus gleichen Raumtheilen von einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und concentrirter Schwefelsäure zugefügt — ist Salpetersäure vorhanden, so nimmt die Mischung eine mehr oder weniger röthliche bis dunkelkaffeebraune Färbung an (vgl. S. 312). Bei Anwesenheit eines Iodmetalles kann diese Prüfungsweise jedoch nicht unmittelbar befolgt werden, weil durch das frei werdende Iod beim Zusatze von concentrirter Schwefelsäure die Reaction auf Salpetersäure verdeckt wird. Man muss zunächst das Iod entfernen durch Ausfällung als Iodsilber mittelst schwefelsaurer Silberoxydlösung, oder durch Abscheidung mittelst schwefelsaurer Eisenoxydlösung und Chloroform.

Es hat eine Schwärzung stattgefunden.

XIII. Prüfung mit neutraler schwefelsaurer Eisenoxydlösung.

Prüfung auf organische Säuren.

[Bei der Anwendung dieses Reagens, dessen Bereitung S. 528 mitgetheilt ist, ist es erforderlich, dass die zu prüfende Flüssigkeit farblos sei und auch keine durch verdünnte Schwefelsäure fällbare Substanzen enthalte. Gegenfalls wird die Auflösung mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten concentrirt und hierauf folgendermaassen geprüft.]

§ 494. Eine kleine Probe von der Auflösung des fraglichen Körpers wird, wenn sie nicht schon an und für sich neutral ist, entweder mit Aetzammoniak oder mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und darauf etwas Weniges von dem Reagens zugefügt.

a) Die Mischung bleibt ungetrübt, färbt sich nur wenig gelb, und Aetzammoniak ruft keine Fällung von Eisenoxydhydrat darin hervor — man hat es mit einem Salz zu thun, dessen Säure den sogenannten Fruchtsäuren (Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Aepfelsäure) angehört. Mittelst sauren schwefelsauren Kali's können die beiden ersteren von den letzteren unterscheden werden, mittelst Chlorcalciumlösung lassen sich Citronensäure und Aepfelsäure unterscheiden.

b) Die Mischung bleibt ungetrübt, aber roth gefärbt — man hat es mit einer essigsauren oder ameisensauren Verbindung zu thun. Mittelst salpetersaurer Silberoxydlösung, oder auch eines Gemisches aus Weingeist und conc. Schwefelsäure können beide von einander unterschieden werden, vgl. S. 669. **Prüfung auf organische Säuren mittelst Eisenoxydlösung.**

c) Die Mischung wird durch Bildung eines voluminösen rostfarbenen Niederschlages getrübt, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit farblos erscheint — man hat es mit einem bernstein- oder benzoësauren Salze zu thun. Bernsteinsaures Alkali, in conc. Lösung mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, wird nicht getrübt; benzoësaures Alkali giebt unter gleichen Verhältnissen einen Niederschlag von Benzoësäure.

d) Die Mischung färbt sich blauschwarz und giebt einen ähnlichen Niederschlag — dies giebt die Anwesenheit von Gerb- oder Gallussäure zu erkennen. Die erstere Säure bringt in Leimlösung einen voluminösen Niederschlag hervor, die letztere nicht.

B. Der Körper ist in Wasser nicht löslich.

§ 495. *a*) Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure: Man giesst in einen Probircylinder etwas reine Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew., giebt hierauf von dem feingepulverten fraglichen Körper messerspitzeweise hinzu und beobachtet die Erscheinungen, welche sich hierbei sowohl Anfangs in der Kälte, als auch bei nachträglichem, allmälig bis zum Sieden gesteigertem Erwärmen darbieten. Es kann nämlich stattfinden: **Prüfung von in Wasser unlöslichen Körpern.**

Entwickelung von Kohlensäuregas, welches an der Geruchlosigkeit, Nichtentzündlichkeit und der weissen Trübung, die dadurch in Kalkwasser veranlasst wird, als solches sich erkennen lässt. Der geprüfte Körper ist oder enthält ein in Wasser unlösliches kohlensaures Salz. Zu diesen gehören aber alle kohlensauren Salze, welche eine andere Basis als Kali, Natron, Lithion und Ammoniak als Grundlage enthalten.

Entwickelung von Wasserstoffgas, welches an dem eigenthümlichen mehr oder weniger widerlichen Geruche und der Entzündlichkeit bei Annäherung eines brennenden Körpers erkenntlich ist — man hat es mit einem pulverigen, die Chlorwasserstoffsäure unter den eben erwähnten Erscheinungen zersetzenden Metalle (Eisen, Zink, Zinn, Cadmium), welches in solchem pulverigen Zustande nicht wohl immer unmittelbar als metallisch erkannt werden kann, zu thun.

Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, das so leicht durch den Geruch oder einen in Bleiwasser getauchten Streifen weissen Papiers sich erkennen lässt. Der fragliche Körper ist oder enthält in solchem Falle ein in Wasser unlösliches, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbares Schwefelmetall. Zu den Verbindungen der Art gehören besonders Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefelcadmium, Schwefelzinn und Schwefelantimon. Noch manche andere Schwefelmetalle werden zwar bei fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst, jedoch so schwierig, dass die während des Kochens entweichenden Salzsäuredämpfe das Gas durch den Geruch kaum deutlich erkennen lassen. Leitet man aber die Dämpfe in sehr verdünnten Salmiakgeist, jedoch so, dass letzterer etwas vorwaltend bleibt, so können auch sehr kleine Mengen von Schwefelwasserstoff mittelst Nitro-Natriumeisencyanids unzweifelhaft erkannt werden.

Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

Entwicklung von Chlor, welches durch den Geruch, noch besser und bequemer mittelst eines Streifens gestärkten Papiers, welcher in eine sehr verdünnte Iodkaliumlösung getaucht worden, erkannt werden kann. Diess deutet auf ein Hyperoxyd eines Schwermetalls (Braunstein, Nickel- und Kobalthyperoxyd, rothes und braunes Bleihyperoxyd), gewisse in Wasser unlösliche chromsaure Salze, wovon mehrere in Künsten und Gewerben als Farbematerialien benutzt werden (Chromgelb, Chromorange, Chromroth). Die letzteren sind besonders daran erkenntlich, dass sie erst beim Erhitzen eine wahrnehmbare Chlorentwickelung veranlassen, wobei die Flüssigkeit allmälig eine grüne Farbe annimmt. Diese Farbewandlung tritt besonders sehr schnell ein, sobald einige Tropfen Weingeist zugefügt werden.

Entwickelung von Cyanwasserstoffgas, welches man durch den Geruch wahrnimmt, noch unzweifelhafter aber folgendermassen wahrnehmbar machen kann: Man verschliesst den Probircylinder mit einem tubulirten Kautschukpropfen und leitet mittelst eines in diesen eingepassten Gasableitungsrohres die sich während des Kochens entwickelnden Dämpfe in etwas verdünnte Kalilauge, versetzt dann diese mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und darauf mit Salzsäure – ein permanenter blauer Niederschlag beweist, dass die entwickelten Dämpfe Cyanwasserstoff enthielten (vgl. S. 377) und dass man es somit mit einem durch Chlorwasserstoffsäure in der Siedehitze mehr oder weniger leicht zersetzbaren, in Wasser unlöslichen Cyanmetalle zu thun hat. – Manche von den in Wasser unlöslichen Cyanmetallen sind durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbar; die weitere Untersuchung der Lösung unterliegt in solchem Falle nach vollständiger Austreibung des Cyanwasserstoffs keiner Schwierigkeit. Andere dagegen werden nur sehr schwierig vollständig zersetzt; hat man daher erkannt, dass man eine derartige Cyanverbindung vor sich hat, so ist es, behufs weiterer Untersuchung, am zweckmässigsten, dieselbe einer vorgängigen Röstung auf dem umgewandten Deckel eines Porcellantiegels und die Asche dann einer successiven Behandlung mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure zu unterwerfen.

b) **Die Säure hat eine vollständige Lösung bewirkt.** Man giesst die Lösung in ein anderes Probirglas über, worin sich etwa die zwanzigfache Menge Wasser findet.

Es findet eine weisse Trübung statt: dann ist Antimon oder Wismuth oder auch Kupferoxydul (Kupferchlorür) vorhanden (vgl. S. 741).

Es findet keine Trübung statt: dann ist kaum Antimon oder Wismuth vorhanden. Man fährt mit Untersuchung der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in der Weise fort, wie S. 749, unter IV., angegeben.

c) **Die Chlorwasserstoffsäure hat den Körper scheinbar zersetzt, die Auflösung ist aber nicht klar.**

Es hat sich darin eine weisse mehr oder weniger deutlich krystallinische Substanz abgeschieden, welche mehr oder weniger leicht gelöst wird, wenn man Wasser zusetzt und erwärmt. Diess ist z. B. der Fall, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper ein in Wasser unlösliches Baryt- oder Bleisalz oder überhaupt eine in Wasser unlösliche Bleiverbindung ist oder war. Die mit Wasser verdünnte und hierdurch klar gewordene Lösung wird in gewöhnlicher Weise weiter geprüft.

Es hat sich in der salzsauren Flüssigkeit ein weisser pulveriger oder käsig-flockiger Niederschlag gebildet, welcher durch vieles Wasser weder in der Wärme noch in der Kälte verschwindet. Diess wird z. B. der Fall sein, wenn der mit Salz-

säure behandelte Körper eine Quecksilberoxydul- oder Silberoxydverbindung war. Die nähere Erforschung geschieht dann am besten entweder auf trockenem Wege (§ 479), oder indem man eine frische Probe von der Substanz mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch alle in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze gelöst werden, und die Lösung in gewöhnlicher Weise prüft.

Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

Es hat sich ein aufgequollener gallertartiger Körper abgesondert. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich Kieselsäure, wie man leicht mit Sicherheit erkennt, wenn man die trübe Lösung eintrocknen lässt, den Rückstand mit etwas mässig verdünnter Salzsäure befeuchtet und hierauf Wasser zufügt. Die Kieselsäure bleibt als weisses Pulver zurück, welches für sich auf der Kohle erhitzt keine Veränderung erleidet, mit Soda aber zu einer klaren Perle sich schmelzen lässt (S. 774).

Es hat eine theilweise Lösung stattgefunden, das ungelöst Zurückgebliebene ist im äusseren Ansehen (z. B. Farbe) verschieden von dem ursprünglichen Körper oder auch nicht. Man hat es höchst wahrscheinlich mit einem Gemenge zu thun. Man zieht durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure in der Wärme alle in letzterer löslichen Gemengtheile aus, prüft dann die Lösung und das Ungelöste für sich.

d) Die Chlorwasserstoffsäure scheint gar nicht, oder doch nur sehr wenig auf den Körper einzuwirken. Man setzt zu der salzsäurehaltigen Mischung während des Erhitzens chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis zu etwa dem zwanzigsten Theile vom Betrage der angewandten Salzsäure, und fährt mit der Erwärmung fort, bis keine Chlorentwickelung mehr wahrnehmbar ist. Bei solcher Behandlung werden besonders die Schwefelmetalle, welche dem Angriffe der Salzsäure allein mehr oder weniger widerstehen (Schwefelarsen, Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, Schwefelblei, Schwefelcobalt, Schwefelnickel), zersetzt und in Chlorverbindungen verwandelt, während gleichzeitig ein Theil des Schwefels in Schwefelsäure übergeführt wird, daher wenn Körper vorhanden sind, welche mit dieser unlösliche Verbindungen eingehen (z. B. Bleioxyd), letztere in der That auch gebildet werden. — Das in Salzsäure unlösliche Quecksilberchlorür wird durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Quecksilberchlorid übergeführt und als solches aufgelöst. Aehnlich verhält es sich mit gewissen Iod- und Brommetallen, welche ebenfalls durch Salzsäure allein schwierig angegriffen, bei gleichzeitiger Anwendung von chlorsaurem Kali aber, unter Austreibung des Iods und Broms, ebenfalls in Chlormetalle verwandelt werden, die mit Ausnahme des Chlorsilbers in die nachträglich mit Wasser verdünnte Mischung übergehen.

e) Die Chlorwasserstoffsäure hat weder für sich allein, noch in Verbindung mit chlorsaurem Kali irgend eine Zersetzung bewirkt — dann hat man es wahrscheinlich mit der einen oder der andern der nachfolgenden Substanzen zu thun.

Chlorsilber. Es ist weiss oder grau, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohre und wird in der innern Flamme endlich zu einem Metall-

Erkennung von Chlorsilber,

korne reducirt, das als Silber leicht erkennbar ist. Das Chlorsilber ist in Aetzammoniak löslich; Schwefelwasserstoffgas schlägt aus dieser Lösung schwarzes Schwefelsilber nieder, und in der darüber stehenden Flüssigkeit ist nun leicht Chlor nachzuweisen. — Aehnlich verhalten sich Brom- und Iodsilber, doch ist letzteres in Aetzammoniak nicht löslich.

Noch leichter als für sich allein geht die Reduction der genannten Silberverbindungen vor sich, wenn bei der Behandlung auf der Kohle Soda zugesetzt wird. Auch ist es dann leicht, in dem zurückbleibenden Alkali sowohl auf nassem als auch auf trockenem (S. 724) Wege das Chlor, Brom oder Iod nachzuweisen.

Zinnoxyd,

Zinnoxyd. Es ist weiss, schmilzt nicht auf der Kohle, giebt aber mit Soda und noch leichter mit einem Gemeng aus dieser und Cyankalium Metallkügelchen, welche in Salzsäure löslich sind und in dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs und Goldchlorids leicht als aus Zinn bestehend erkannt werden können. — Aehnlich dem Zinnoxyd, d. h. ebenfalls unlöslich in Salzsäure und beim Erhitzen mit Soda auf Kohle zu Metall reducirbar, verhalten sich gewisse geglühte Sauerstoff-Antimonverbindundungen. Das reducirte Metall ist durch seine Sprödigkeit und Unlöslichkeit in Salzsäure allein von Zinn leicht zu unterscheiden.

schwefelsauren alkalischen Erden,

Schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian. Beide sind weiss, schmelzen nicht auf der Kohle und geben auch keinen Beschlag, können aber leicht folgendermaassen erkannt werden: Man bereitet daraus mit gleichviel trockenem kohlensauren Natron und Gummischleim eine Masse und erhitzt diese auf der Kohle oder auf Platindraht in der innern Löthrohrflamme. Man zerreibt das Geschmolzene in einem kleinen Mörser mit etwas Wasser, giesst auf ein kleines Filter und prüft zunächst das Filtrat entweder mittelst blanken Silbers oder mittelst Nitro-Natrium-Eisencyanids auf Schwefelnatrium. Auf den Rückstand in dem Filter giesst man etwas erhitzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure und prüft eine kleine Probe von dem Hindurchgeflossenen mit Gypslösung — eine augenblickliche Trübung giebt Baryt zu erkennen. Den übrigen Theil des Abgeflossenen dampft man zur Trockene ein, nimmt dann mit etwas starkem Weingeist auf und zündet hierauf diesen an — bei Anwesenheit von Strontian brennt der Weingeist mit schön rother Flamme. Schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian können auf trockenem Wege auch folgendermaassen unterschieden werden. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von kohlensaurem Natron, giebt einen Tropfen eines aufgelösten Mangansalzes hinzu, schmilzt abermals in der äusseren Flamme um, so dass eine blaue Perle entsteht, und löst darin im Oxydationsfeuer so viel von dem schwefelsauren Salze auf, als die Perle aufzunehmen vermag. Bei Anwendung von schwefelsaurem Baryt behält die Perle, in Folge entstehenden mangansauren Baryts, ihre Farbe bei; bei Anwendung von schwefelsaurem Strontian entsteht kein mangansaurer Strontian, und die Perle erscheint nach der Abkühlung grau.

Flussspath

Fluorcalcium. Das Pulver ist graulich-weiss, schmilzt auf der Kohle sehr schwer, giebt keinen Beschlag, wird im Reductionsfeuer nicht alkalisch, auch nicht hepatisch, schmilzt auf Platindraht mit Borax und Phosphorsalz sehr leicht zu einem klaren Glase. Fein zerrieben, mit conc. Schwefelsäure übergossen und erwärmt, giebt es Dämpfe von leicht erkenntlicher Fluorwasserstoffsäure aus (vgl. S. 93); der schwefelsaure Rückstand, mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak neutralisirt, giebt eine Flüssigkeit, worin oxalsaures Ammoniak einen weissen Niederschlag veranlasst.

und Kieselsäure

Kieselsäure und gewisse kieselsaure Verbindungen. Die Kieselsäure selbst ist in der Löthrohrflamme unveränderlich, wird durch Phosphorsalz nicht aufgelöst, wohl aber von kohlensaurem Natron (Soda) unter starkem Brausen zu einem klaren Glase, doch ist es nothwendig,

dass die Menge der Soda nicht zu gross gegen die der Kieselsäure sei. In den kieselsauren Salzen lässt sich vor dem Löthrohre die Kieselsäure am leichtesten durch die Behandlung mit Phosphorsalz erkennen. Die Basen werden beim Schmelzen in Phosphorsalz aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt und als eine halbdurchsichtige Masse in der noch flüssigen durchsichtigen Perle schwimmt. Soll die Untersuchung nicht bloss auf die Kieselsäure, sondern besonders auf die übrigen Bestandtheile sich erstrecken, so geschieht die Aufschliessung entweder mittelst Fluorwasserstoffs in dem S. 94 beschriebenen Apparat. Die schwefelsaure Mischung wird hierauf bei allmälig verstärkter Hitze abgedampft, wobei zuletzt die Platinschaale auf dem Boden schwach glühen kann, und die trockene Masse endlich nach vorgängiger Befeuchtung mit unverdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Wasser ausgezogen. Baryt, Strontian und Bleioxyd, wenn sie vorhanden waren, sind nebst Kieselsäure in dem ungelösten Rückstande enthalten, die übrigen Basen sind in die Lösung übergegangen und können, wie in § 485 u. ff. angeführt, aufgesucht werden. Oder man schmilzt das fein gepulverte fragliche Silicat mit seinem vierfachen Gewichte Barythydrat in einem Silbertiegel, nimmt die geschmolzene Masse mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, wodurch, mit Ausnahme der Kieselsäure, Alles gelöst wird. Erkennung von Kieselsäure,

Geglühtes Chromoxyd. Es ist grün, erleidet durch die Löthrohrflamme auf der Kohle keine Veränderung, wird auf Platindraht von Borax in der äusseren und inneren Flamme zu einem grünen Glase aufgelöst; giebt mit Soda in der äusseren Flamme ein dunkelbraungelbes Glas, das bei der Abkühlung undurchsichtig gelb, im Reductionsfeuer aber grün wird. Aehnlich dem geglühten Chromoxyd, widerstehen noch mehrere natürliche Chromoxydverbindungen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, so z. B. der sogenannte Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, worin das Chromoxyd häufig theilweise durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzt ist. Fein gepulvert, mit zweifach-schwefelsaurem Kali im Platintiegel geschmolzen, werden sie aufgeschlossen und der Einwirkung verdünnter Chlorwasserstoffsäure zugänglich, doch bleibt auch hier der grössere Theil des schwefelsauren Chromoxyds ungelöst zurück. Durch Schmelzen mit einem Gemenge aus salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron im Platintiegel wird es zu Chromsäure oxydirt, welche bei nachheriger Behandlung mit Wasser als chromsaures Alkali sich löst (vgl. S. 746). von Chromoxyd,

Kohlenstoff im Zustande von Graphit und Kohle. Beide sind schwarz und werden durch Wasser, Chlorwasserstoffsäure allein und Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali nicht angegriffen. Beim Erhitzen auf Platinblech über der, mittelst des Löthrohres angefachten, Weingeistflamme erleidet der Graphit keine merkliche Veränderung und vermindert sich nur sehr wenig, die Kohle erglüht, verglimmt und verschwindet bald. Sehr fein gepulvert, mit schwefelsaurem Kali gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, veranlassen beide die Bildung von Schwefelkalium, welches mittelst Nitroprussidnatriums sehr leicht nachzuweisen ist. von Kohle und Graphit.

C. Der Körper ist metallisch.

α. Prüfung auf trockenem Wege.

§ 496. Wenn der fragliche Körper in metallischem Zustande vorliegt, was in den meisten Fällen leicht am äussern Ansehen erkannt werden kann, so ist es jedenfalls zweckmässig, zunächst das Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre und auf der Kohle vor Untersuchung metallischer Körper.

dem Löthrohre zu ermitteln, indem man hierdurch in sehr vielen Fällen sehr beachtenswerthe Andeutungen erhält.

Prüfung auf trockenem Wege.

1) Man erhitzt eine Probe von der metallischen Substanz in einer zugeschmolzenen Glasröhre vor dem Löthrohre:

Es bildet sich im kälteren Theile der Röhre kein Sublimat: Abwesenheit von Quecksilber.

Es bildet sich ein Sublimat: Quecksilber, Cadmium, Tellur oder Arsen.

Das aus Quecksilber bestehende Sublimat bildet leicht verschiebbare Kügelchen, und zeigt sich in allen Fällen, wenn die fragliche metallische Substanz quecksilberhaltig ist.

Das Cadmiumsublimat bildet erstarrte Kügelchen und einen dunkelbraunen Anflug; dessen Nichterscheinen beweist aber nicht immer das Nichtvorhandensein des Cadmiums.

Das sublimirte Arsen bildet einen grauschwarzen spiegelnden Anflug, dessen Nichterscheinen jedoch das Vorhandensein von Arsen nicht ausschliesst (vgl. unten).

Das Tellur erfordert zur Sublimation eine sehr starke Erhitzung und setzt sich als kleine erstarrte Metallkügelchen an den kälteren Theilen des Glases an, oberhalb zeigt sich ein weisser Anflug.

2) Man erhitzt eine Probe von dem Metalle auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Probe schmilzt oder nicht, ob sich ein Beschlag oder kein Beschlag bildet, ob sich ein Geruch entwickelt.

Es findet weder Schmelzung, noch Beschlag, noch überhaupt irgend eine Veränderung der Probe statt. Dieses deutet auf die Abwesenheit von Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Quecksilber, Arsen, ebenso auch von Gold, Silber und Kupfer, und weist auf Platin, Eisen, Kobalt und Nickel hin.

Die Probe schmilzt, giebt aber keinen Beschlag und entwickelt auch keinen Geruch. Dies zeigt die Abwesenheit von Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium und Arsen, und deutet auf Gold, Silber und Kupfer.

Die Probe schmilzt nicht, giebt aber einen weissen Beschlag und entwickelt den Geruch nach Knoblauch: Arsen.

Arsen verflüchtigt sich, ohne erst zu schmelzen, und beschlägt die Kohle mit arseniger Säure. Der Beschlag ist weiss, in dünnen Lagen graulich, und weit entfernt von der Stelle, wo die Probe erhitzt wird. Er lässt sich durch blosses Erwärmen mit der Löthrohrflamme sogleich wieder forttreiben. Bläst man ihn hastig mit der Reductionsflamme an, so verschwindet er mit einem schwachen hellblauen Scheine. Bei der Verflüchtigung ist ein starker Geruch nach Knoblauch wahrzunehmen. — Die Verbindungen des Arsens mit anderen Metallen verhalten sich beim Erhitzen in der Glasröhre und auf der Kohle verschieden. Die arsenreichen Verbindungen geben beim Ausschluss der Luft ein Sublimat von metallischem Arsen, und verwandeln sich in arsenärmere Verbindungen, welche auch bei der höchsten Temperatur ihren Arsengehalt nicht fahren lassen. So verhalten sich namentlich die Verbindungen des Arsens mit Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer. Auf der Kohle erhitzt, geben die arsenreichen Verbindungen daher auch leicht den für das Arsen so charakteristischen Knoblauchgeruch; bei den arsenärmeren dagegen ist es oft

schwer, denselben deutlich wahrzunehmen. Werden sie stark erhitzt, so geben sie oft nur arsenige Säure.

Prüfung auf trockenem Wege.

Die Probe schmilzt, giebt einen Beschlag, verbreitet aber keinen Geruch. Dieses deutet auf Antimon, Zink, Wismuth, Blei, Cadmium, Zinn.

Antimon auf Kohle erhitzt, schmilzt leicht, und wird die Erhitzung bis zum Rothglühen der geschmolzenen Kugel gesteigert, hierauf das Blasen unterbrochen und die Kohle mit der flüssigen Metallkugel ruhig hingestellt, so erhält sich letztere eine lange Zeit in glühendem Fluss und entwickelt dabei einen dicken weissen Rauch, welcher sich zum Theil auf der Kohle und zuletzt um die Kugel herum in weissen perlmutterglänzenden Krystallnadeln anlegt. Der Antimonbeschlag ist weiss, in dünnen Lagen bläulich und weniger weit entfernt von der Probe, als der Beschlag von arseniger Säure. Durch gelindes Erhitzen mit der Oxydationsflamme lässt er sich, ohne einen farbigen Schein zu geben, von einer Stelle zur andern treiben; leitet man aber die Reductionsflamme darauf, so verändert er seine Lage mit einem schwachen grünlichblauen Scheine. Ein Knoblauchgeruch ist dabei nur dann wahrnehmbar, wenn das Antimon arsenhaltig ist, was allerdings sehr häufig stattfindet.

Wismuth schmilzt sehr leicht und giebt auf der Kohle einen Beschlag, welcher in der Wärme dunkelorangegelb, nach dem Erkalten citrongelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. Der gelbe Beschlag besteht aus reinem Wismuthoxyd, der bläulichweisse, am weitesten von der Probe entfernte aus kohlensaurem Wismuthoxyd. Der Wismuthoxydbeschlag lässt sich zwar mit jeder Löthrohrflamme von einer Stelle zur andern treiben, weil das Wismuthoxyd auf der bis zum Glühen erhitzten Kohle reducirt, das reducirte Wismuth sofort wieder verflüchtigt und dabei von Neuem oxydirt wird, er besitzt aber nicht die Eigenschaft, im Reductionsfeuer seine Stelle mit farbigem Scheine zu verlassen.

Blei schmilzt leicht und giebt auf der Kohle einen Beschlag, welcher in der Wärme dunkelcitrongelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. Der gelbe Beschlag besteht aus Bleioxyd, der bläulichweisse aus kohlensaurem Bleioxyd. Wird der gelbe Beschlag mit der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle aus demselben Grunde, wie Wismuthoxyd, und ohne einen farbigen Schein zu geben; wendet man aber die Reductionsflamme an, so verlässt er seine Stelle mit einem azurblauen Scheine.

Cadmium schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer und brennt mit dunkelgelber Flamme und braunem Rauche, wobei die Kohle ziemlich nahe an der Probe mit Oxyd beschlagen wird. Dieser Beschlag erscheint nach völliger Abkühlung rothbraun, in dünnen Lagen orangegelb, und lässt sich, da das Cadmiumoxyd ziemlich leicht reducirbar und das Metall sehr flüchtig ist, mit jeder Flamme forttreiben, giebt aber dabei keinen farbigen Schein. Von der äussersten Grenze des Beschlages an erscheint die Kohle bisweilen pfauenschweifig bunt angelaufen.

Zink schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer, verbrennt mit einer stark leuchtenden, grünlichweissen Flamme und dickem, weissem Rauch, wobei die Kohle mit Oxyd beschlagen wird. Der Beschlag befindet sich ziemlich nahe an der Probe; er ist in der Wärme gelb und nach völligem Erkalten weiss. Erhitzt man ihn mit der Oxydationsflamme, so leuchtet er, lässt sich aber nicht verflüchtigen, weil die glühende Stelle der Kohle, auf welcher er liegt, nicht hinreichend ist, eine Reduction zu bewirken. Selbst bei An-

wendung der Reductionsflamme geschieht die Verflüchtigung nur langsam.

Zinn schmilzt leicht, bedeckt sich im Oxydationsfeuer mit Oxyd, welches mechanisch fortgeblasen werden kann; im guten Reductionsfeuer bekommt das geschmolzene Metall eine blanke Oberfläche und beschlägt die Kohle mit Oxyd. Der Beschlag ist in der Wärme schwach gelb und ziemlich stark leuchtend, wenn die Oxydationsflamme auf ihn gerichtet wird; unter der Abkühlung nimmt er aber eine weisse Farbe an. Er befindet sich unmittelbar an der Probe und ist mit keiner Flamme zu verflüchtigen.

β. Prüfung auf nassem Wege.

Prüfung auf nassem Wege.

§ 497. Bei Untersuchung einfacher oder gemengter Metalle auf nassem Wege gebraucht man als Lösungsmittel am zweckmässigsten Salpetersäure von 1,20 bis 1,25 specif. Gew., denn unter den minder seltenen Metallen werden mit wenigen Ausnahmen (Gold, Platin) die meisten durch diese Säure entweder oxydirt (Arsen, Antimon, Zinn), oder oxydirt und aufgelöst (Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt). Man prüft daher zunächst, ob die zu untersuchende Substanz durch Salpetersäure angegriffen wird oder nicht, indem man eine kleine Probe davon der Einwirkung von erwärmter Salpetersäure unterwirft, und verfährt im ersten Falle dann weiter folgendermaassen.

Man übergiesst in einem kleinen Glaskolben 15 — 20 Grane von der grob gepulverten oder gefeilten oder zu Blech ausgehämmerten Legirung mit ungefähr dem 12fachen Gewichte reiner Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. und erwärmt im Sandbade oder über der Weingeistlampe gelinde, so lange, als noch eine Einwirkung an den sich entwickelnden rothgelben Dämpfen wahrgenommen werden kann. Sobald alle Einwirkung aufgehört, verdünnt man die Mischung mit gleichviel Wasser und erwärmt abermals.

1) Die Oxydation und Lösung hat vollständig stattgefunden. Es fehlen Gold, Platin, Antimon, Zinn (Arsen). Man giesst die klare Lösung in ein Becherglas, lässt bis auf etwa die Hälfte verdunsten und verdünnt dann mit etwa der 20fachen Wassermenge — findet hierbei keine weisse Trübung statt, so fehlt ausser den bereits genannten Metallen auch Wismuth, mindestens kann dessen Menge nicht viel betragen. Man fügt zu der klaren salpetersauren Flüssigkeit doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure zu, als von dem Metall in Untersuchung genommen worden — entsteht hierbei eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, so war Blei vorhanden, und der Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd. Ist aber alles klar geblieben, so ist auch dieses Metall nicht anwesend.

Man lässt die klar gebliebene oder klar filtrirte Flüssigkeit, um die Salpetersäure zu verjagen, verdunsten, verdünnt dann von

Neuem mit Wasser (ein hierbei entstehender gelber Niederschlag würde bei vorhandenem Quecksilber basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd sein) und prüft mit Chlorwasserstoffsäure — ein weisser Niederschlag zeigt das Vorhandensein von Silber an, bleibt aber die Mischung ungetrübt, so enthält das fragliche Metall kein Silber. Prüfung auf nassem Wege.

Eine sehr einfache Probe, um ächtes Silber von silberähnlichen Gemischen schnell zu unterscheiden, ist nach Rössler folgende: Man soll das Metallstück auf dem Probirsteine (ein glatt geschliffenes Stück Trapp oder Kieselschiefer) stark abreiben, so dass man einen etwa linienbreiten Strich erhält, dann den Strich mit Salpetersäure benetzen, wodurch er verschwindet, darauf mittelst eines Glasstäbchens ein wenig verdünnte Salzsäure zuführen. Erfolgt dadurch eine käsige Trübung, oder bei ganz schwachen Versilberungen oder silbernen Legirungen nur ein ölartiger Schimmer der Oberfläche der Flüssigkeit, so ist man der Gegenwart des Silbers ganz gewiss, da Blei eine ganz andere, leicht unterscheidbare, bei Verdünnung mit einem Tropfen Wasser verschwindende Trübung erzeugt.

Die blei- und silberfreie Flüssigkeit wird nun mit Schwefelwasserstoff geprüft, und wenn hierdurch eine Fällung erfolgt, durch dieses Reagens ausgefällt. In dem Niederschlage (*a*) kann Quecksilber, Kupfer, Cadmium und wohl auch eine geringe Menge Wismuth, in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit (*b*) Zink, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Uran enthalten sein.

Der Niederschlag *a* wird mit Salpetersäure von 1,25 in mässiger Wärme digerirt, wodurch Schwefelkupfer und Schwefelcadmium, wenn sie vorhanden sind, gelöst werden, Schwefelquecksilber aber nicht aufgenommen wird. Die filtrirte Lösung wird mit Aetzammoniak übersättigt — bei Vorhandensein von Kupfer erscheint sie nun blau gefärbt. Aetzkaliflüssigkeit veranlasst in der blauen Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, wenn gleichzeitig auch Cadmium darin enthalten ist. Dasselbe ist auch der Fall, wenn die amoniakalische Flüssigkeit nur Cadmium, aber kein Kupfer enthält. War in dem schwarzen Niederschlag (*a*) Schwefelwismuth enthalten gewesen, so ist dieses durch die Salpetersäure ebenfalls gelöst, bei der Uebersättigung der salpetersauren Flüssigkeit mit Ammoniak aber als weisses Wismuthoxydhydrat abgeschieden worden.

Die Flüssigkeit *b* wird zunächst mittelst rothen Blutlaugensalzes auf Eisen geprüft. Ist es vorhanden, so bringt man es mittelst Chlor auf die höchste Oxydationsstufe und versetzt dann das Ganze mit einem Uebermaass von basisch-kohlensaurem Ammoniak. Das Eisen und das Mangan werden gefällt, die übrigen Metalle bleiben gelöst. Die filtrirte Lösung wird mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, darauf mit Gerbsäure auf Uran, mit Schwefelwasserstoff auf Zink, mit Ammoniak und Kali auf Nickel, durch das Löthrohr auf Kobalt geprüft. Der eisenhaltige Niederschlag wird durch Erhitzen mit Soda vor dem Löthrohr auf Mangan untersucht, oder man löst denselben mit-

Prüfung auf nassem Wege.

telst eines Uebermaasses von Salzsäure auf, fällt das Eisenoxyd mittelst Aetzammoniaks aus, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Mangan.

2) Die Oxydation hat nicht vollständig stattgefunden, sondern es ist etwas Metallisches zurückgeblieben. Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat wie unter 1) angegeben, süsst den Rückstand mit mässig verdünnter Salpetersäure aus und behandelt ihn nun mit Königswasser. Die Lösung wird verdunstet, um die übermässige Säure auszutreiben, der Rückstand darauf mit wenig Wasser aufgenommen, eine Probe davon mit Weingeist und darauf mit einer weingeistigen Lösung von Chlorkalium, eine zweite Probe mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Ein gelber Niederschlag in der ersten Probe zeigt Platin, ein brauner in der zweiten Gold an.

Um ächte Vergoldung von unächter zu unterscheiden, streiche man den fraglichen Gegenstand auf einen etwas harten Probirstein ab und benetze dann den Strich mit reiner Salpetersäure. Verschwindet er, so ist kein Gold da bleibt er ganz oder theilweise in feinen Flimmern, so ist man der Anwesenheit von Gold sicher. — Auch salpetersaure Quecksilberoxydullösung kann zu gleichem Zwecke angewandt werden; diese lässt nämlich, auf ächtes Gold gebracht, die Metallfläche unverändert, ruft dagegen bei unächter Goldfläche an der benetzten Stelle in wenigen Augenblicken einen weissen Fleck hervor. Metallisches Quecksilber verhält sich beim Aufreiben mit dem Finger (am besten mit Handschuh) umgekehrt.

3) Die Oxydation hat vollständig stattgefunden, nicht aber die Lösung, sondern es ist ein weisser pulveriger Rückstand zurückgeblieben. Dies deutet auf Antimon und Zinn (Arsen). Man verdünnt das Gemisch mit wenig Wasser, filtrirt, süsst den Rückstand wiederholt zunächst mit mässig verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser aus, verfährt mit dem Filtrate wie unter 1) angegeben, spült dann den Inhalt des Filters, welches man vorher mittelst eines Glasstabes durchsticht, in ein Kölbchen ein, übergiesst mit verdünntem Salmiakgeiste, erwärmt und filtrirt. Arsenige und Arsensäure, wenn sie vorhanden waren, sind in die Flüssigkeit übergegangen. Man lässt das überschüssige Ammoniak verdunsten und prüft dann mit Silberlösung. Der vom Salmiakgeiste ungelöste Rückstand wird in das Kölbchen zurückgebracht, aufgelöste Weinsäure zugefügt und das Ganze eine Zeitlang in der Wärme digerirt. — Findet eine vollständige Lösung statt, so kann dieser Rückstand kaum etwas anderes, als oxydirtes Antimon gewesen sein, wie man sich auch näher durch Prüfung der weinsauren Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoffs überzeugen kann. Ist aber nach wiederholter Behandlung mit neuen Portionen von Weinsäurelösung etwas Ungelöstes zurückgeblieben, so ist dieses höchst wahrscheinlich Zinnoxyd, was man am besten durch Schmelzen mit Soda und Cyankalium auf der Kohle vor dem Löthrohre, Behandlung des reducirten Metalls mit Salzsäure und Prüfung der

salzsauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Goldlösung ermitteln kann.

Prüfung auf nassem Wege.

Man kann auch folgendermaassen verfahren: der unlösliche Rückstand von der Oxydation durch Salpetersäure wird mit der sechsfachen Menge chlorfreien Natronhydrats in einem Silbertiegel oder einer Silberschaale geschmolzen, der Rückstand nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aufgeweicht, darauf absetzen gelassen und die überstehende alkalische Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen. Die alkalische Flüssigkeit wird nach geschehener Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure mit Silberlösung auf Arsensäure geprüft. Das Ungelöste wird hierauf mit Salzsäure behandelt und durch Digestion der sauren Flüssigkeit mit einem Zinkstabe die aufgelösten Metalle (Zinn und Antimon) niedergeschlagen. Der Metallniederschlag wird bei Ausschluss der Luft mit Salzsäure erwärmt, die saure Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen, klar abgegossen und dieses letztere mit Schwefelwasserstoff geprüft — eine braune Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ist Zinnsulfür. Ist bei der Behandlung mit Salzsäure ein Theil des Metallniederschlages ungelöst geblieben, so kann dieser nicht wohl etwas anderes sein als Antimon. Behufs näherer Prüfung wird dieser Rückstand unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali in Salzsäure gelöst und darauf, nach Austreibung des überschüssigen Chlors, zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser gegeben — ein orangerother Niederschlag giebt unzweifelhaft das Antimon zu erkennen.

D. Gerichtlich-chemische Analyse.

Eine besondere Aufgabe der chemischen Analyse ist nicht selten die Feststellung der An- und Abwesenheit gewisser schädlicher Stoffe in Substanzen, worin diese Stoffe normaler Weise nicht enthalten sein sollten, so z. B. in Nahrungsmitteln oder in thierischen Körpern selbst. Dahin gehören besonders gewisse Metalle und deren Verbindungen, ferner gewisse Mineralsäuren, Phosphor (vgl. S. 143) und mehrere von den durch ihre energische giftige Wirksamkeit ausgezeichneten organischen Producten, welche im Allgemeinen als narkotische Gifte (Cyanpräparate, giftige Alkaloide) bezeichnet werden. Im Nachfolgenden sollen nun beispielsweise einige der wichtigeren hierher gehörigen Untersuchungsmethoden beschrieben werden.

[In Betreff des Ausführlichen muss ich auf die zweite Auflage meiner polizeilich-gerichtlichen Chemie verweisen, welche 1846 unter dem Titel: „Die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte u. s. w.“ erschienen, und deren sechster Abschnitt, S. 243—389, die chemischen Gifte in gerichtlich-chemischer Beziehung behandelt.]

I. Prüfung auf Metallgifte, mit Ausnahme von Quecksilber.

Prüfung auf Metallgifte.

§ 498. Unter den Metallen ist es besonders Arsenik, über dessen Gegenwart oder Abwesenheit in organischen Gemengen oder thierischen Körpertheilen von den gerichtlichen Chemikern am häufigsten Auskunft gefordert wird. Minder häufig kommen Vergiftungen durch Spiessglanz-, Kupfer-, Blei-, Wismuth-, Zink- und Quecksilberpräparate vor. Mit Ausnahme des Quecksilbers fällt aber die Aufsuchung dieser letzteren Metalle mit der des Arsens zusammen, oder kann doch leicht mit dieser verbunden werden, besonders wenn man zu solchen Zwecken Wöhler's Methode (Das forensisch-chemische Verfahren bei einer Arsenik-Vergiftung. Von Fr. Wöhler und E. v. Siebold. 1847) befolgt, deren Vorzüglichkeit in jeder Beziehung ich vielfach Gelegenheit gehabt kennen zu lernen. Ich werde mich daher im Nachfolgenden darauf beschränken, diese Methode mit den in

Bezug auf den erwähnten ausgedehnteren Zweck erforderten Modificationen ausführlich zu beschreiben.

Prüfung auf Metallgifte.

Die fraglichen organischen Stoffe, gleichviel ob fest oder flüssig, werden in einer geräumigen Schaale von ächtem Porcellan mit der doppelten bis dreifachen Menge reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gew. übergossen. Walten in den Stoffen die festen Theile vor, so wird die Salpetersäure mit gleichviel destillirtem Wasser verdünnt, walten dagegen die flüssigen vor, so wird sie unverdünnt angewandt. Die Schaale wird auf ein Sandbad gestellt und der Inhalt in mässiger Wärme unter öfterem Umrühren mit einem Porcellanspatel so lange digerirt, bis alle festen Theile zerstört und aufgelöst sind und das Ganze eine gleichförmige Masse darstellt. Man verdünnt mit destillirtem Wasser, lässt erkalten und giesst, wenn erstarrte Fetttheile auf der Oberfläche sich abgeschieden haben, das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand. Hat eine solche Abscheidung nicht stattgefunden, so ist das Durchseihen überflüssig. Die Flüssigkeit wird hierauf in die Porcellanschaale zurückgegeben und dazu vorsichtig so lange von einer abgewogenen Menge reinen krystallisirten kohlensauren Natrons zugefügt, als noch bei jedesmaligem Zusatze Aufbrausen stattfindet, oder bis das Gemisch stark alkalisch reagirt (die Menge des verbrauchten kohlensauren Natrons wird notirt). Bei thierischen Substanzen ist dieser Zeitpunkt leicht an dem Uebergange der Anfangs blassgelben Farbe der Mischung in die rothbraune zu erkennen. Von der also gewonnenen alkalischen Flüssigkeit bringt man nun eine kleine Probe in einen kleinen mehr flachen als hohen Porcellantiegel, lässt behutsam eintrocknen und steigert endlich die Hitze bis zum Glühen des Tiegels, so dass eine Verpuffung eintritt. Zeigt sich der Rückstand nach der Verpuffung sehr schwarz, so wird zu der gesammten Flüssigkeit, von welcher die Probe entnommen worden, $1/4$ vom Gewichte des verbrauchten kohlensauren Natrons gepulvertes reines salpetersaures Kali zugefügt, nach geschehener Lösung abermals eine kleine Probe von der Flüssigkeit abgenommen, und damit wie mit der ersteren verfahren. Bleibt abermals ein schwarzer Rückstand, so wird von Neuem salpetersaures Kali zugefügt, und so fort, bis endlich der Verpuffungsrückstand vollkommen weiss sich zeigt (die Menge des im Ganzen verbrauchten Salpeters wird notirt). Die ganze Masse wird hierauf in derselben Porcellanschaale unter beständigem Umrühren möglichst zur Trockene verdunstet, der trockene Rückstand zerrieben nud nach und nach in kleinen Antheilen mittelst eines eisernen Spatels in einen neuen reinen, zwischen Kohlen bis zum schwachen Glühen erhitzten hessischen Schmelztiegel eingetragen. Das Eintragen muss besonders gegen das Ende sehr vorsichtig geschehen, und es dürfen nur sehr kleine Portionen auf einmal genommen, auch muss der Tiegel nach jedesmaligem Eintragen

Prüfung auf Metallgifte.

sogleich mit seinem lose schliessenden Deckel bedeckt, die Operation selbst aber entweder im Freien, oder unter einem gut ziehenden Kamin vorgenommen werden. Nach vollendeter Verpuffung wird der flüssige Inhalt des Tiegels in einen eisernen Mörser ausgegossen und erkalten gelassen.

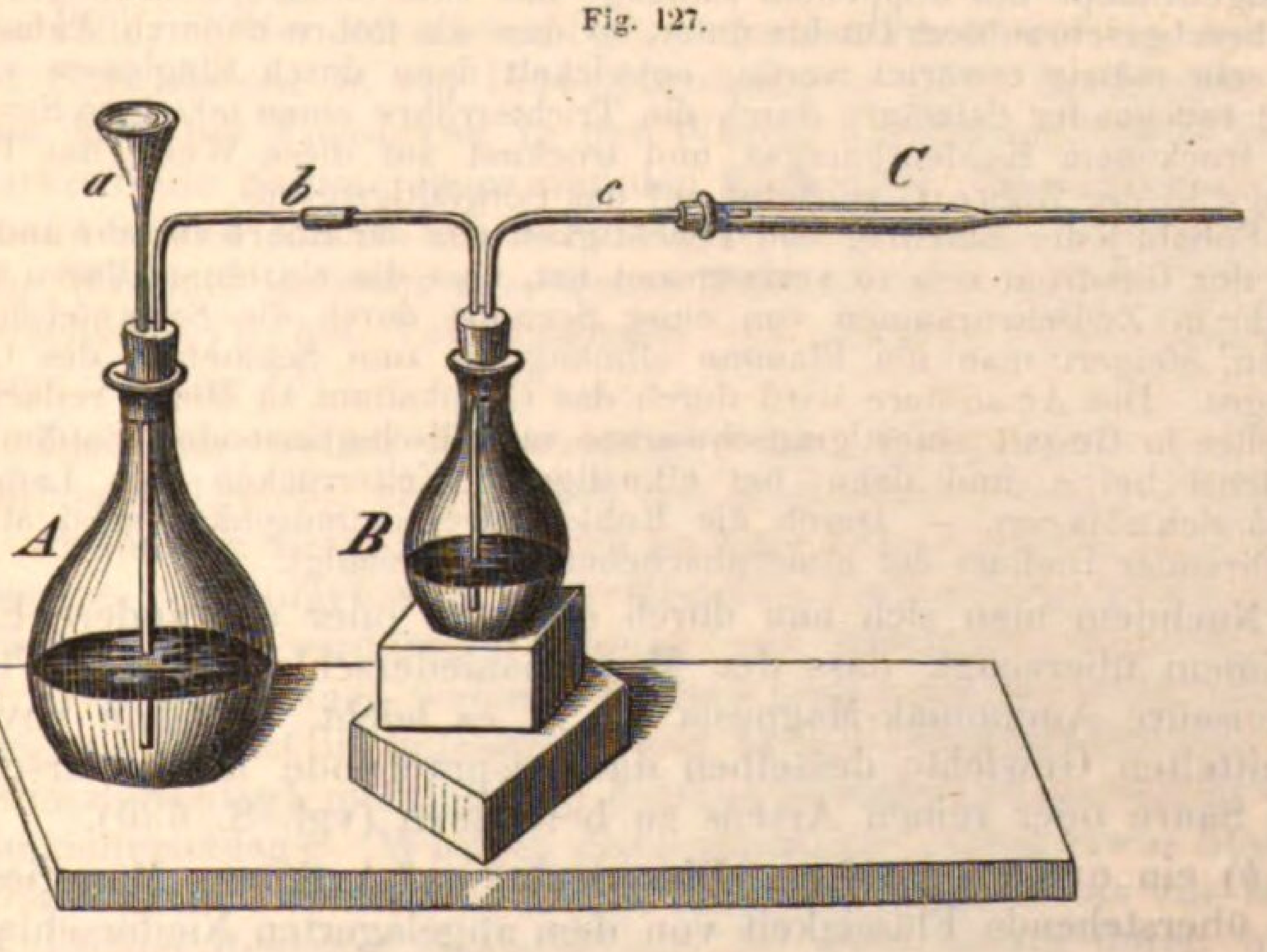
Die Masse, die im Wesentlichen aus kohlensaurem, salpetersau- und salpetrigsaurem Alkali besteht, und die etwa vorhanden gewesenen Metalle, ausgenommen Quecksilber, im oxydirten Zustande, das etwa vorhanden gewesene Arsen daher als arsensaures Salz enthält, wird in einer Schaale von ächtem Porcellan in der geringsten Menge reinen Wassers gelöst, und zwar ist es gut, mit diesem Wasser vorher Alles, was in dem Tiegel zurückgeblieben, aufzunehmen. Man berechnet hierauf, wie viel reine conc. Schwefelsäure erforderlich, um alles in der Flüssigkeit vorhandene Alkali in anderthalb-schwefelsaures zu verwandeln (nämlich auf 1 Gewichtsth. krystallisirtes kohlensaures Natron $^1/_2$ Gewichtsth. conc. Schwefelsäure, und auf 1 Gewichtsth. salpetersaures Kali $^3/_4$ Gewichtsth. conc. Schwefelsäure), wägt dann diese berechnete Menge Schwefelsäure ab, verdünnt dieselbe mit gleichviel Wasser und fügt die Mischung behutsam der aufgelösten Salzmasse zu, ohne jedoch die Flüssigkeit vorher zu filtriren. Wegen der sich in Menge entwickelnden salpetrigsauren Dämpfe, ist es auch hier nothwendig, diese Operationen im Freien vorzunehmen, besonders, wenn die also behandelte Masse bedeutend ist. Die Mischung wird hierauf im Sandbade erwärmt, bis alle Salpetersäure vollständig ausgetrieben ist, was man durch zeitweilige Prüfung mittelst Eisenvitriols ermittelt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, lässt man erkalten, übergiesst mit so viel Wasser, als zur vollständigen Auflösung des Salzes nothwendig ist, giesst die Lösung in ein Becherglas von passender Grösse und stellt zum Absetzen und vollständiger Klärung bei Seite. Die klare Flüssigkeit wird in ein anderes Becherglas oder in einen Setzkolben behutsam abgegossen und der etwaige Bodensatz durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen ausgesüsst, das Becherglas aber sammt dem Rückstande (α) bei Seite gestellt.

Die klare schwefelsaure Lösung wird hierauf in dem Becherglase oder Setzkolben, worin sie abgegossen oder nach Bedürfniss abfiltrirt worden, bis zu 70 — 75° C. erwärmt, dann langsam Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen und damit 4—6 Stunden fortgefahren, während man auf irgend eine zweckmässige Weise dafür sorgt, dass die Flüssigkeit fortwährend bis nahe zu der angegebenen Temperatur erwärmt bleibt. Endlich wird das Gefäss bedeckt eine Nacht hindurch zum Erkalten bei Seite gesetzt. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit kein farbiger, sondern nur ein geringfügiger rein weisser Niederschlag (Schwefel) gebildet, so war in den also behandelten Substanzen weder Arsen, noch ein anderes von den oben genannten Metallen enthalten,

ausser etwa Blei, welches in dem Bodensatz α zurückgeblieben sein konnte, und die Flüssigkeit β ist nun noch auf Zink zu prüfen. Hat sich aber ein Niederschlag gebildet, und zwar: **Prüfung auf Arsen.**

a) ein gelber, so ist die Anwesenheit von Arsen sehr wahrscheinlich. Behufs näherer Prüfung wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit behutsam abgegossen, der Niederschlag darauf in ein Filter gesammelt und mit reinem Wasser ausgesüsst. Den ausgesüssten Niederschlag spült man durch wiederholtes Uebergiessen des Filters mit erwärmtem verdünnten reinen Salmiakgeist, wodurch das Schwefelarsen sehr leicht gelöst wird, in ein Porcellanschälchen ein, lässt dann im Wasserbade eintrocknen, setzt ungefähr die zwanzigfache Menge von einem Gemisch aus gleichviel wasserleerem reinen kohlensauren Natron und reinem salpetersauren Kali zu, reibt auf das sorgfältigste untereinander und trägt die Mischung in einen über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel in kleinen Portionen ein. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit dem vierten Theile Salmiakgeist vermischt, das Gemisch hierauf nach Bedürfniss klar filtrirt und zu dem Filtrate vor einer klaren, freies Ammoniak enthaltenden Bittersalzlösung zugesetzt. Das Gemisch wird durch 12 Stunden bei Seite gestellt, darauf durch ein gewogenes Filter filtrirt, der Inhalt des Filters mit einer Mischung aus 3 Wasser und 1 Salmiakgeist ausgesüsst, dann bei 100° C. getrocknet und gewogen. Dieser Niederschlag kann nicht wohl etwas anderes sein, als arsensaure Ammoniak-Magnesia ($AmO, 2MgO, AsO^5 + HO$). Durch Auflösen in etwas verdünnter Salzsäure und Einbringen der Lösung in den Marsh-schen Apparat (S. 629), oder durch Erhitzen mit Cyankalium in

Fig. 127.

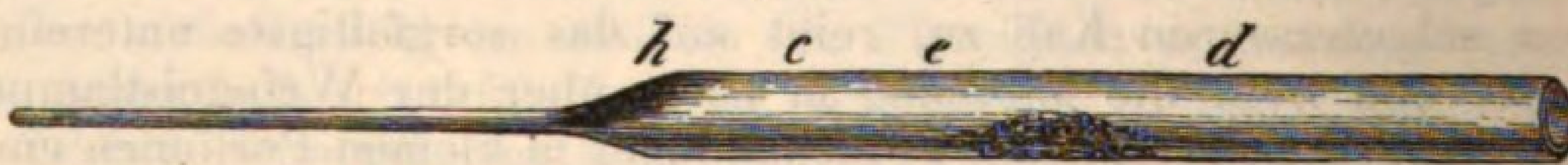


Prüfung auf Arsen.

dem von Fresenius und Babo angegebenen Reductionsapparat (Fig. 127), ist es leicht, metallisches Arsen daraus herzustellen und so den absoluten Beweis für die Anwesenheit von Arsen zu führen.

A ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäuregas. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von Marmor oder festem Kalkstein (nicht Kreide, welche keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch eine Oeffnung des doppelttubulirten Kautschukstöpsels geht eine Trichterröhre (*a*) bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre (*b*) das Gas in die kleinere Flasche (*b*), in welcher es durch die darin enthaltene concentrirte Schwefelsäure gewaschen und getrocknet wird. Die Röhre (*c*) führt das Kohlensäuregas in die Reductionsröhre (*C*), welche in Fig. 128 in der Hälfte ihrer Länge abgebildet ist.

Fig. 128.



Wenn der Apparat vorgerichtet ist, reibt man in einem erwärmten Reibschälchen den zur Reduction bestimmten trockenen Magnesianiederschlag mit etwa 10 Th. eines trockenen Gemenges aus 2 Th. trockenem kohlensauren Natron und 1 Th. Cyankalium, erwärmt das Schälchen unter fortdauerndem Reiben noch eine Zeitlang im Sandbade, schüttet das auf diese Art wohl ausgetrocknete Gemisch auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *e* und dreht dann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *d e* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass diese sonst an irgend einer anderen Stelle beschmutzt wird. Der Pappstreifen wird mit der Vorsicht aus der Röhre gezogen, dass das Gemenge unberührt liegen bleibt. Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr auf den an die Röhre *c* angepassten Kautschukstöpsel, stellt eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge mit entzündetem, aber möglichst tief herabgeschraubtem Dochte unter, so dass die Röhre dadurch Anfangs nur sehr mässig erwärmt werde, entwickelt dann durch Eingiessen von nicht rauchender Salzsäure durch die Trichterröhre einen mässigen Strom von trockenem Kohlensäuregas und trocknet auf diese Weise das Gemenge in der Röhre *C* zunächst auf das Sorgfältigste aus.

Sobald jeder Beschlag von Feuchtigkeit aus der Röhre verschwunden und der Gasstrom sich so verlangsamt hat, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, steigert man die Flamme allmälig bis zum Schmelzen des Gemenges. Die Arsensäure wird durch das Cyankalium zu Metall reducirt, welches in Gestalt eines grauschwarzen metallisch-glänzenden Sublimats zunächst bei *c*, und dann bei allmäligem Weiterrücken der Lampe bei *h* sich ablagert. — Durch die Kohlensäuregasatmosphäre wird aller oxydirender Einfluss der atmosphärischen Luft beseitigt.

Nachdem man sich nun durch das eine oder das andere Experiment überzeugt, dass der Magnesianiederschlag in der That arsensaure Ammoniak-Magnesia ist, ist es leicht, aus dem zuvor ermittelten Gewichte desselben die entsprechende Menge arseniger Säure oder reinen Arsens zu berechnen (vgl. S. 630).

b) ein orangegelber. Dies deutet auf Antimon. Man giesst die überstehende Flüssigkeit von dem abgelagerten Niederschlage

ab, sammelt diesen in ein gewogenes Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit frisch ausgekochtem Wasser aus, bis das abfliessende Wasser keine saure Reaction mehr zeigt, stellt den Trichter nebst Inhalt an einen bis 100° C. warmen Ort und bewirkt auf diese Weise die vollständige Austrocknung. Man bestimmt hierauf die Gewichtszunahme des Filters, welche dem Gewichte des Inhalts entspricht. Ist dies geschehen, so bringt man das Filter in den Trichter zurück und spült dessen Inhalt durch Uebergiessen mit einer erwärmten verdünnten Lösung von reinem Aetznatron in einen kleinen Porcellantiegel ein. Zu der durchgeflossenen alkalischen Lösung wird eine der Menge des Niederschlages angemessene Menge reinen salpetersauren Natrons zugefügt, das Ganze behutsam eingetrocknet und die trockene Masse zuletzt bis zum beginnenden Glühen erhitzt. Hierdurch ist alles Schwefelantimon in antimonsaures Natron übergeführt, welches bei der Behandlung des Glührückstandes mit kaltem Wasser ungelöst zurückbleibt, während etwa gleichzeitig vorhandenes arsensaures Natron in die Lösung übergeht. Um den absoluten Beweis zu führen, dass dieser unlösliche Rückstand antimonsaures Natron ist, löst man denselben in Salzsäure auf, übergiesst einen Tropfen von der Auflösung auf einem Uhrglase mit Schwefelwasresstoffwasser — es entsteht der charakteristische gelbrothe Niederschlag von Schwefelantimon, und behandelt den Rest im Marsh'schen Apparate (vgl. S. 600). Prüfung auf Antimon.

c) ein mehr oder weniger dunkler Niederschlag. Dies deutet auf Kupfer oder Wismuth. Man sammelt den Niederschlag in ein kleines Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und spült ihn endlich, nachdem das Filter in der äussersten Spitze durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen oder Becherglas ein. Man lässt die Flüssigkeit in der Wärme verdunsten, giesst etwas starke reine Salpetersäure auf den Rückstand, lässt abermals eintrocknen und nimmt mit Salmiakgeist auf — beim Vorhandensein von Wismuth entsteht eine weisse Trübung und ein weisser Niederschlag (γ), bei Vorhandensein von Kupfer erhält man eine blaue Lösung (δ).

Dass der weisse Niederschlag γ im Wesentlichen aus Wismuthoxyd besteht, ergiebt sich aus folgendem Verhalten. Er ist in verdünnter Essigsäure löslich zu einer Flüssigkeit, welche beim Zusatze von aufgelöstem schwefelsauren Natron klar bleibt, beim Zusatze einer verdünnten Lösung von Kochsalz aber sogleich durch Bildung eines weissen Niederschlages getrübt wird. Dieser Niederschlag ist in Salzsäure leicht löslich (Unterschied vom Silberniederschlag), nicht aber in Aetzkaliflüssigkeit (Unterschied vom Bleiniederschlag). Wird in der essigsauren Lösung etwas Stärkezucker gelöst, darauf verdünnte Aetzkaliflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt und das Glas hierauf durch meh- Prüfung auf Wismuth.

rere Stunden in ein heisses Wasserbad ruhig hingestellt, so färbt sich die Flüssigkeit bald rothbraun, das Wismuthoxyd wird reducirt, und das Metall sammelt sich in Gestalt eines schweren schwarzen Pulvers am Boden. Die Flüssigkeit kann bequem abgegossen und das Metall durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Wiederabgiessen ausgesüsst werden.

Prüfung auf Kupfer,

Das Vorhandensein von Kupfer in der blauen ammoniakalischen Lösung δ wird zwar schon durch die blaue Farbe dieser Lösung erwiesen, kann aber noch weiter folgendermaassen erwiesen werden. Man lässt die Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen verdunsten, nimmt den grünen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auf, lässt abermals eintrocknen und löst dann in Wasser auf. Man prüft einen Tropfen von der Lösung mit einem Tropfen von einer verdünnten Blutlaugensalzlösung, und bringt einen andern Tropfen auf einen blanken eisernen Spatel — bei Anwesenheit von Kupfer entsteht im ersten Falle ein braunrother Niederschlag, im zweiten ein kupferrother Flecken. Zu dem übrigen Theile von der schwefelsauren Flüssigkeit fügt man eine kleine Menge Milchzucker, sodann verdünnte Kalilösung zu, bis zur alkalischen Reaction, und erwärmt die Mischung im Wasserbade — alles Kupfer wird als rothes Kupferoxydul niedergeschlagen.

Blei.

Der Bodensatz α (S. 784), welcher möglicherweise im Wesentlichen aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen kann, wird in nachstehender Weise geprüft. Man giesst etwas stark verdünnte Kalilösung in das Glas, erwärmt, giesst die Flüssigkeit auf ein Filter und süsst das Filter zu wiederholten Malen mit Wasser aus. In die vereinigten alkalischen Filtrate wird nun Schwefelwasserstoffgas eingeleitet — bei Anwesenheit von Blei entsteht eine schwarze Trübung und ein ähnlicher Niederschlag von Schwefelblei $= PbS = 104 + 16 = 120$. Man bringt das Schwefelblei auf ein tarirtes Filter, süsst es durch wiederholtes Uebergiessen mit schwachem Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus, lässt dann bei der Temperatur des kochenden Wassers austrocknen, wägt und dividirt durch 1,153. Der Quotient entspricht dem Gehalt an metallischem Blei. — Wenn die alkalische Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff keine Schwärzung erlitt, so war in dem Absatze sicherlich kein Blei enthalten, und derselbe bestand lediglich nur aus Kieselsäure und vielleicht schwefelsaurem Kalk.

und Zink.

Es erübrigt nur noch, wenn die so eben beschriebenen Prüfungen erfolglos geblieben, die saure Flüssigkeit β auf Zink zu prüfen. Dieselbe wird zunächst erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, darauf mit gutem Chlorwasser bis zum Vorherrschen des Geruchs nach Chlor versetzt, abermals erwärmt, bis kein Chlorgeruck mehr wahrnehmbar, und endlich Aetzammoniak bis zur starken alkalischen Reaction zu-

Prüfung auf Zink.

gefügt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Flüssigkeit filtrirt, zu dem Filtrate in einem Becherglase etwas Schwefelammonium zugemischt und die Mischung wohl bedeckt durch eine Nacht hingestellt. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit kein Absatz gebildet, so ist auch von Zink nichts vorhanden. Ist aber ein Absatz entstanden, so wird derselbe behufs näherer Prüfung in einem Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser gut ausgesüsst, sodann, nachdem das Filter durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Digerirfläschen eingespült, etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt und damit in der Wärme digerirt. Die salpetersaure Lösung wird filtrirt, das Filtrat in einem tarirten Platinschälchen verdunstet und der Rückstand allmälig bis zum Glühen erhitzt. Die Schaale wird von Neuem gewogen, und hierauf das Gewicht des Inhalts erkannt. Letzterer wird mit concentrirtem Essig aufgenommen (vorhandene geringe Spuren von Manganoxyd bleiben ungelöst zurück), die Lösung wird filtrirt und das Filter wiederholt mit etwas Wasser ausgesüsst. Die Gegenwart von Zink in dieser Flüssigkeit ergiebt sich am unzweifelhaftesten bei der Prüfung eines Antheils derselben mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag. Eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt ebenfalls eine weisse Trübung hervor, welche durch weiteren Zusatz des Lösungsmittels leicht gelöst wird, und auch diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff getrübt. Versetzt man die essigsaure Lösung mit einer angemessenen Menge reiner Salpetersäure, trocknet dann ein und glüht, so bleibt reines Zinkoxyd zurück.

II. Prüfung auf Quecksilber.

Prüfung auf Quecksilber.

§ 499. Die Prüfung organischer Gemenge auf Quecksilbergehalt ist wegen der Verflüchtigbarkeit des Quecksilbers mit Schwierigkeiten verbunden, auch ist es beim Quecksilber mehr als bei irgend einem der im Vorhergehenden abgehandelten Metalle in vielen Fällen besonders wünschenswerth, wenn irgend möglich, den Verbindungszustand festzustellen, in welchem das Quecksilber in der fraglichen Substanz sich vorfindet. Die Quecksilbermittel müssen nämlich, was ihre Wirkung auf den lebenden Körper anlangt, in zwei wohl unterschiedene Gruppen getrennt werden, von denen die eine diejenigen Quecksilbermittel umfasst, welche weder für sich allein, noch auch durch Vermittelung von verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoff und Chloralkalimetallen vom Wasser aufgenommen werden, die andere aber die Quecksilberpräparate begreift, welche entweder für sich allein, oder durch Vermittelung der zuletzt genannten chemischen Stoffe in Wasser löslich sind. Die letzteren besonders sind es, welche man vorzugsweise als Quecksilbergifte bezeichnet, so das Queck-

Prüfung auf Quecksilber.

silberchlorid und das Quecksilbercyanid, das salpetersaure Quecksilberoxyd, das rothe Quecksilberoyxd und das sogenannte weisse Präcipitat. Handelt es sich daher um die Ermittelung der An- oder Abwesenheit eines Quecksilbergiftes in einem organischen Gemenge, so hat man, bevor man ein allgemeines Prüfungsverfahren auf Quecksilber überhaupt einschlägt, zunächst seine Aufmerksamkeit auf diese Quecksilbergifte *par excellence* zu richten. Sind die in dieser Beziehung angestellten Prüfungen ohne Erfolg geblieben, dann erst geht man zu solchen über, welche auch die Erkennung der zur ersten Kategorie gehörenden Quecksilbermittel gestatten. — Der Operationsgang ist nun mit Berücksichtigung dieser verschiedenen Fälle folgender.

1) Die fragliche Substanz wird durch Anrühren mit Wasser, wenn sie consistent ist, oder durch Verdunsten im Wasserbade, wenn sie sehr verdünnt ist, zur Consistenz eines dünnen Syrups gebracht, darauf in einer gut verschliessbaren Flasche mit einer angemessenen Menge Aether übergossen, eine Zeitlang anhaltend damit geschüttelt und nach diesem zur ruhigen Absonderung bei Seite gestellt. Die ätherische Schicht wird auf eine zweckmässige Weise von der wässerigen Substanz getrennt, mit dem Rückstande die Behandlung mit Aether noch einmal vorgenommen, und die vereinigten ätherischen Auszüge endlich nach vorgängigem Zusatze von etwas Wasser aus einem gläsernen Destillirapparate mit Kühlvorrichtung (Fig. 67 oder 129) im Wasserbade abdestillirt. Der wässerige Rückstand in der Retorte oder dem Kolben wird nach dem Erkalten filtrirt, das Filter mit etwas Wasser ausgesüsst, und von dem Filtrate (α) ein Antheil zur Vornahme von nachstehenden Prüfungen verwandt.

Man bringt auf einen Streifen blanken Kupferblechs einen Tropfen verdünnter reiner Salzsäure und darauf einen oder mehrere Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit, und berührt dann das Kupfer innerhalb der Flüssigkeit mit einem Zinkstäbchen — bei Anwesenheit von Quecksilber wird dieses auf das Kupfer niedergeschlagen, und man erhält, nachdem man die Flüssigkeit durch Uebergiessen mit Wasser abgespült, beim vorsichtigen Reiben der Stelle mit dem Finger, einen weissen Flecken auf dem Kupfer.

Man br'ngt etwas von der Flüssigkeit auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Zinnchlorürlösung zusammen — bei Gegenwart von Quecksilber entsteht eine weisse Trübung (Quecksilberchlorür), welche bald oder nach grösserem Zusatze von dem Reagens in das Graue (metallisches Quecksiber) übergeht.

Man giesst etwas von der Flüssigkeit in einen Probircylinder, fügt einen Tropfen Salzsäure zu, und darauf tropfenweise gutes Schwefelwasserstoffwasser — es entsteht, wenn

Quecksilber vorhanden, anfangs eine gelbe Trübung, welche beim Umschütteln des Gemisches weiss wird, bei weiterem Zusatze des Reagens aber nach und nach in Gelb, Orange, Rothbraun, Graubraun und endlich in Schwarz übergeht, sogleich aber schwarz erscheint, wenn man unmittelbar viel von dem Reagens zugefügt hat.

Prüfung auf Quecksilber.

Man setzt zu einem Antheil von der Flüssigkeit allmälig Kalkwasser zu — es entsteht eine blassgelbe Trübung; verdünnter Salmiakgeist bringt unter gleichen Verhältnissen eine weisse Trübung hervor.

Man setzt zu einem Antheile von der Lösung tropfenweise von einer sehr stark verdünnten Auflösung von Iodkalium zu — bei Anwesenheit von Quecksilber entsteht anfangs eine weisse, allmälig in das Carmoisinroth übergehende Trübung.

2) Bei negativem Ausfalle der so eben beschriebenen Prüfungen bringt man den abdestillirten Aether auf die Substanz zurück, fügt so viel reine Chlorwasserstoffsäure zu, als zur Hervorbringung einer deutlich sauren Reaction erforderlich, und wiederholt nun die unter 1) beschriebene Operation ganz in derselben Weise. Gelingt es auch unter diesen abgeänderten Verhältnissen nicht, Quecksilberchlorid nachzuweisen, so ist es hierdurch erwiesen, dass in der verdächtigen Substanz weder ursprünglich Quecksilberchlorid sich vorfindet, noch auch irgend eine andere Quecksilberverbindung, woraus durch Einwirkung verdünnter Salzsäure Quecksilberchlorid sich erzeugen kann (Quecksilberoxyd, weisses Präcipitat, Quecksilbercyanid). Man geht nun zu nachstehender Operation über.

3) Die verdächtige Substanz, welche successive mit Aether allein, und mit Aether und einem Zusatze von Salzsäure vergebens behandelt worden, wird im Wasserbade bis zum vollständigen Verschwinden allen Aethergeruchs erwärmt, darauf in einer Porcellanschaale genau nach der Seite 783 sub I beschriebenen Weise mit Salpetersäure behandelt. Die durchgeseihete salpetersaure Lösung wird in die Porcellanschaale zurückgegeben und darin durch Verdunsten im Sandbade bei einer 100° C. nicht erreichenden Temperatur so weit concentrirt, bis gelbe Dämpfe sich zu entwickeln beginnen. Man lässt dann erkalten, vermischt den Rückstand mit dreimal soviel reiner Salzsäure von 1,12, als man Salpetersäure von 1,2 zur Auflösung angewandt, und giesst die Mischung in einen Destillirapparat, welcher genau wie in Fig. 49, S. 108 dargestellt, zusammengesetzt ist, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Destillation nicht aus dem Sandbade, sondern aus dem Chlorcalciumbade ausgeführt wird. In der Vorlage, worin der Heber *C* ausmündet, ist dünne Kalkmich vorgeschlagen, um die entweichenden Dämpfe von Chlor und salpeteriger

Prüfung auf Quecksilber.

Säure aufzunehmen. Die Destillation wird fortgesetzt, bis beim Oeffnen des Tubus der Retorte keine gelben Dämpfe mehr entweichen und nur der Geruch nach Salzsäure wahrgenommen wird. Man lässt erkalten, nimmt dann den Apparat auseinander, bringt den Inhalt der Retorte in einer gut verschliessbaren Flasche mit Aether zusammen und verfährt dann weiter, wie S. 790 unter 1) angegeben.

Sind hierbei oder früher die vorgängigen Prüfungen auf Quecksilber affirmativ ausgefallen, so wird das gesammte übrige Filtrat α mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Weil aber bei der Operation 3) in dem Inhalte der Vorlage *B* auch verflüchtigtes Quecksilberchlorid enthalten sein kann, so muss dieser nach vorgängiger Neutralisation mit kohlensaurem Natron ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden. Das gesammte Schwefelquecksilber wird in ein Filter gesammelt, durch wieholtes Uebergiessen mit Wasser vollständig ausgesüsst, darauf, nachdem das Filter am äussersten Ende durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein tarirtes Schälchen eingespült, im Wasserbade getrocknet und schliesslich gewogen. Man dividirt durch 1,16 und erhält als Quotienten die entsprechende Menge Quecksilber, denn $\frac{HgS = 100 + 16}{Hg = 100} = 1,16$, folglich $\frac{116}{1,16} = 100$. — Um aus dem in seinem Aeusseren wenig charakteristischen Schwefelquecksilber so leicht erkenntliches metallisches Quecksilber abzuscheiden, kann man ganz genau, wie Seite 785 für die Darstellung metallischen Arsens aus dem arsensauren Magnesiasalz angegeben, verfahren, und bedient sich dabei auch desselben Apparats (Fig. 127). Das Cyankalium wird zu Rhodankalium und das reducirte Quecksilber sammelt sich in Gestalt kleiner Kügelchen in dem engeren Theile der Röhre.

Wenn durch die so eben sub 3 beschiebene Operation Quecksilber gefunden worden, wiewohl die Untersuchungen 1) und 2) kein Resultat geliefert hatten, so beweist dieses allerdings, dass in der fraglichen Substanz das Quecksilber nicht in der Form von Chlorid, und auch nicht in der Form einer durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure in Chlorid verwandelbaren Verbindung enthalten sein kann, setzt es aber keineswegs ausser Zweifel, dass es nicht ursprünglich in solcher Form angewandt worden sei, da erfahrungsgemäss das Quecksilberchlorid in Berührung mit organischen Substanzen besonders leicht der Reduction zu Chlorür, unter Umständen sogar der Reduction zu Metall unterliegt.

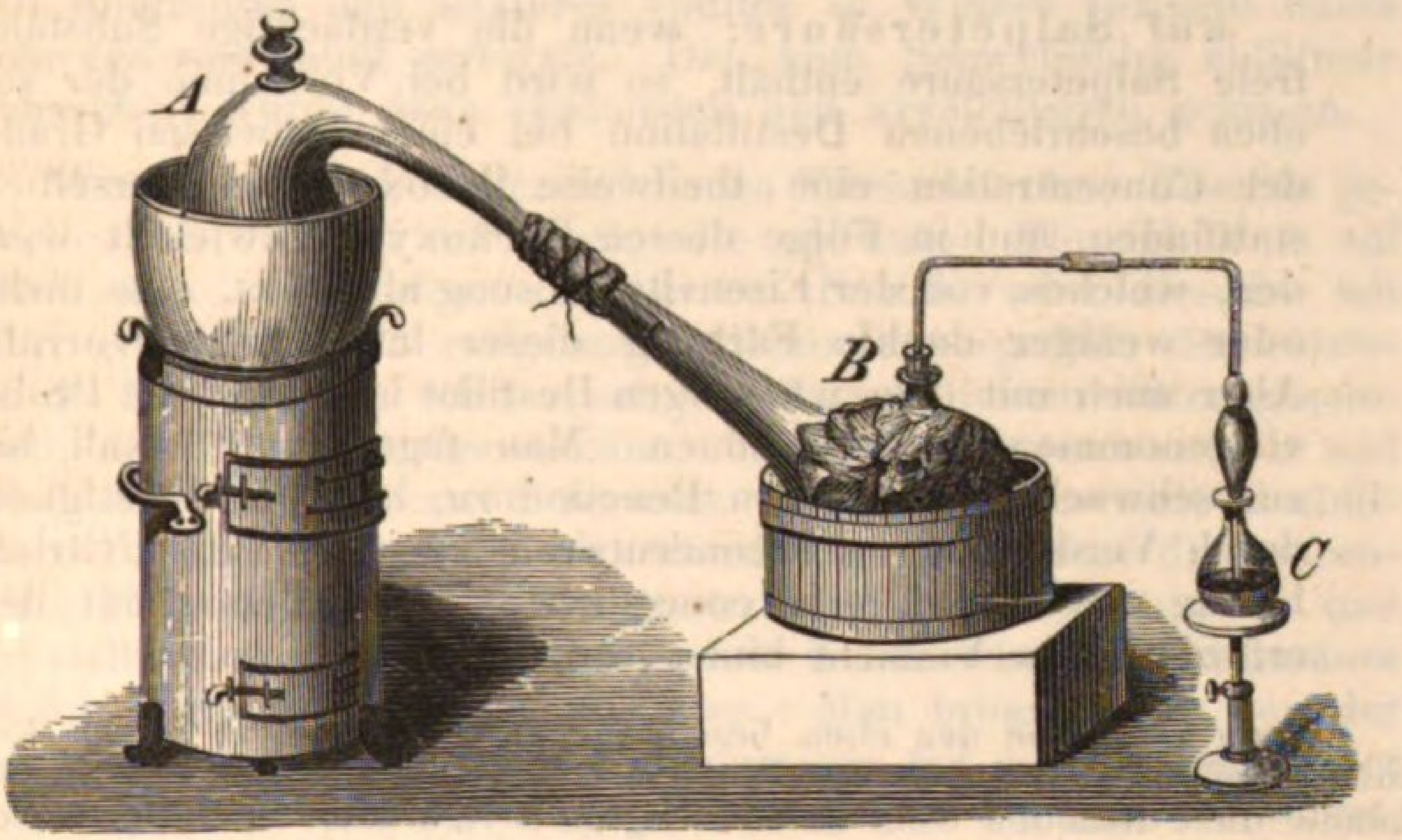
III. Prüfung auf freie Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure).

Prüfung auf freie Mineralsäuren.

§ 500. Die Gegenwart freier Säuren in organischen Gementen giebt sich zunächst durch eine starke saure Reaction zu er-

kennen. Zeigt nun die fragliche Substanz eine solche Reaction, so hat man zunächst darauf zu prüfen, ob dieselbe durch das Vorhandensein einer der starken Mineralsäuren veranlasst wird, welche vorzugsweise durch die ätzende Wirkung, die sie auf alles Organische ausüben, im Allgemeinen charakterisirt sind. Derartige Mineralsäuren sind aber bekanntlich die Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Diese Prüfung geschieht mit Benutzung des in Fig. 129 dargestellten Apparats in nachstehender Weise. Prüfung auf freie Mineralsäuren.

Fig 129.



Die Retorte *A* wird durch den Tubus bis zu $^2/_3$ mit der verdächtigen Substanz gefüllt, in der Vorlage *B* wird ein wenig reines Wasser, in dem Gefässe *C* ein wenig von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vorgeschlagen. Die Destillation wird nun über Kohlenfeuer aus dem Chlorcalciumbade vorgenommen, und so weit, als nur irgend möglich, fortgeführt. Von Zeit zu Zeit kann etwas heisses Wasser in das Chlorcalciumbad nachgegossen werden, um das verdampfte zu ersetzen. Jedenfalls muss man aber darauf achten, dass nichts aus der Retorte in den Hals derselben überspritze. Nach beendigter Destillation wird der Apparat auseinandergenommen und der Inhalt der Vorlage geprüft

auf Schwefelsäure: man fügt zu einem kleinen Antheile desselben einige Tropfen von einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser — bleibt alles klar, so konnte in der verdächtigen Substanz kaum eine erhebliche Menge Schwefelsäure enthalten sein, gegenfalls entsteht eine weisse Trübung und ein weisser Niederschlag, welcher schwefelsaurer Baryt ist. Durch Wechselwirkung zwischen der

Prüfung auf freie Mineralsäuren.

Schwefelsäure und der organischen Substanz wird nämlich erstere bei einem gewissen Concentrationspunkte theilweise zu schwefeliger Säure reducirt, welche innerhalb Wasser mit Chlor zusammentretend in Schwefelsäure übergeht, die nun auf das Chlorbaryum reagirt.

auf Salzsäure: man versetzt einen kleinen Theil von dem Destillate mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds — bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zusatz von reiner Salpetersäure nicht verschwindet.

auf Salpetersäure: wenn die verdächtige Substanz freie Salpetersäure enthält, so wird bei Vornahme der soeben beschriebenen Destillation bei einem gewissen Grade der Concentration eine theilweise Desoxydation derselben stattfinden, und in Folge dessen Stickoxyd entwickelt werden, welches, von der Eisenvitriollösung absorbirt, eine mehr oder weniger dunkle Färbung dieser letzteren hervorruft. Aber auch mit dem wässerigen Destillat in *B* wird die Probe vorgenommen werden können. Man fügt etwas Alkali bis zur schwachen alkalischen Reaction zu, lässt die Flüssigkeit durch Verdunstung sich concentriren, setzt dann Eisenvitriollösung und darauf reine concentrirte Schwefelsäure mit der erforderlichen Vorsicht hinzu (vgl. S. 309).

Wenn keine von den eben beschriebenen Prüfungen zu einem Resultate geführt, der Inhalt der Vorlage *B* aber doch sauer reagirt, so könnte diese Reaction wohl durch Essigsäure verursacht sein. Um dieses zu ermitteln, neutralisirt man einen Antheil von dem Destillat möglichst genau mittelst einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, lässt verdunsten und fügt etwas Eisenchloridlösung hinzu — bei Gegenwart von Essigsäure nimmt die Mischung eine rothe Farbe an.

IV. Prüfung auf freie Kleesäure, Weinsäure und Citronsäure.

Prüfung auf Pflanzensäuren.

§ 501. Um diese Säuren in organischen Gemengen nachzuweisen, ist es am zweckmässigsten, die verdächtige Substanz nach vorgängiger Concentration, falls sie sehr verdünnt sein sollte, mit starkem Weingeist auszuziehen, die durchgeseihete und dann filtrirte geistige Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge von einer ebenfalls alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali zu versetzen, und dann das Ganze eine Nacht über stehen zu lassen. Bei Vorhandensein von Klee- oder Weinsäure entsteht ein krystallinischer Niederschlag, im ersten Falle von saurem kleesauren, im zweiten Falle von saurem weinsauren Kali. Man giesst die überstehende Flüssigkeit (α) von dem Bodensatze ab, sammelt diesen in ein Filter, süsst ihn zunächst mit Weingeist und schliesslich mit wenig Wasser aus, lässt trocken werden und

wägt. Ob der Niederschlag kleesaures oder weinsaures Salz ist, erkennt man leicht, wenn man etwas davon in Wasser löst und zu der Lösung Kalkwasser in Ueberschuss zufügt — in beiden Fällen entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zusatze von verdünnter Essigsäure nicht verschwindet, wenn man es mit Kleesäure, dagegen leicht verschwindet, wenn man es mit Weinsäure zu thun hat. Wollte man die eine oder die andere Säure isoliren, so könnte dieses auf die Art geschehen, dass man das saure Kalisalz zunächst in leicht lösliches neutrales Salz, sodann durch Fällung mit aufgelöstem essigsauren Bleioxyd in Bleioxydsalz überführte und letzteres endlich in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzte. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit würde dann verdunsten und krystallisiren gelassen. Prüfung auf Pflanzensäuren.

Wenn die so eben beschriebenen Versuche ohne Resultat geblieben, so erübrigt nur noch, die spirituöse Flüssigkeit *α* auf Citronsäure zu prüfen. Zu diesem Behufe wird dieselbe mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der entstehende Niederschlag wird absetzen gelassen, in ein Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, darauf in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit lässt man verdunsten und überlässt die concentrirte Flüssigkeit dann der weitern freiwilligen Verdunstung und Krystallisation. Das charakteristischste Kennzeichen der Citronsäure ist ihr Verhalten gegen Kalkwasser. Man bringt etwas von der sauren Flüssigkeit in einem Cylinderglase mit so viel Kalkwasser zusammen, dass die alkalische Reaction des letzteren vorwaltet, filtrirt, wenn eine Trübung eingetreten sein sollte, und bringt dann die klare Flüssigkeit zum Kochen — bei Vorhandensein von Citronsäure entsteht durch Abscheidung von in heissem Wasser unlöslichem citronsauren Kalk eine reichliche weisse Trübung.

V. Prüfung auf giftige Cyanpräparate.

§ 502. Zu den giftigen Cyanpräparaten, welche hier in Betracht kommen können, sind vorzugsweise zu zählen die sogenannte **Blausäure**, d. h. die Lösung von Cyanwasserstoff in Wasser oder Weingeist, ferner die blausäurehaltigen ätherischen Oele und destillirten Wässer, so das ätherische Oel aus den bitteren Mandeln, den Pfirsichkernen, den Kirschlorbeerblättern, den Blättern und der Rinde von *Prunus Padus*, und ebenso das über diesen Pflanzentheilen abdestillirte Wasser, ferner das Cyankalium, das Cyanzink und das Cyanquecksilber. Alle diese Körper, mit Ausnahme des letzten, sind zunächst im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie, entweder für sich allein (die wässerigen Flüssigkeiten) oder mit einem Zusatze von Wasser der Destillation aus einem gläsernen Destillirapparate mit guter Abkühlung (Fig. 42, S. 62, oder Fig. 57, S. 143) im Chlor- Prüfung auf Cyangifte.

Prüfung auf Cyangifte.

calciumbade unterworfen, ein Destillat liefern, worin durch successive Anwendung von Kaliflüssigkeit, Eisenoxyd-oxydullösung und verdünnter Salzsäure ein mehr oder weniger reichlicher Niederschlag von Berlinerblau (Eisencyanür-cyanid) erzeugt wird (vgl. S. 377). Wird ausserdem etwas von dem Destillat mit einer geringen Menge von gelbem Schwefelammonium versetzt, die Mischung im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und mit Eisenchloridlösung geprüft, so entsteht eine blutrothe Färbung durch Bildung von Eisenrhodanid (vgl. S. 435). Wenn übrigens die genannten Cyanpräparate in reiner Form vorliegen, so ist zu ihrer Erkennung eine vorgängige Destillation nicht nothwendig, sondern die Prüfung auf Berlinerblaubildung kann unmittelbar mit dem flüssigen Präparate selbst vorgenommen werden (vgl. S. 381 u. ff.). Ueber die Erkennung des in Wasser unlöslichen Cyanzinks und des Cyanquecksilbers vgl. S. 560 u. 708.

Um in organischen Gemengen das eine oder das andere dieser Präparate aufzusuchen, ist aber eine Destillation unumgänglich nöthig, und zwar zuerst ohne Säurezusatz, und dann, wenn hierbei kein Resultat erzielt worden, mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Man darf jedoch in dem einen und dem andern Falle nicht versäumen, eine Probe von der verdächtigen Substanz einer vorgängigen Prüfung auf Blutlaugensalz zu unterwerfen, welches, ohne selbst giftig zu sein, bei der Destillation mit Wasser, auch wenn keine freie Säure vorhanden ist, ebenfalls Blausäure ausgiebt (vgl. S. 429), und noch mehr bei vorgängigem Zusatze von Salzsäure. Die Prüfung geschieht mittelst Eisenchlorürs.

VI. Prüfung auf giftige Alkaloide.

Prüfung auf narkotische Gifte.

§ 503. Zu den giftigen Alkaloiden, welche Gegenstand einer gerichtlich-chemischen Nachforschung werden können, sind vorzugsweise zu rechnen: Coniin, Nicotin, Morphin, Strychnin, Brucin und Veratrin. Die Erkennung dieser Stoffe, wenn sie in reiner Form oder im Zustande reiner Salze vorliegen, unterliegt keiner Schwierigkeit, wie man leicht an den in dem betreffenden Abschnitte S. 337 unter den bezüglichen Paragraphen ausführlich erörterten Kennzeichen derselben ersehen kann. Nicht so aber, wenn es sich um deren Ermittelung in organischen Gemengen handelt, denn blosse Reactionen sind hier durchaus unzuverlässig, wenn es nicht gelingt, den fraglichen Körper selbst in reiner oder fast reiner fassbaren Form abzusondern, so dass man damit die wichtigsten und entscheidendsten Reactionen vornehmen kann. Als das kürzeste zu diesem Ziele führende Verfahren möchte ich in Folge vielfach in dieser Beziehung angestellter neuerer Versuche das Folgende vorschlagen und der Prüfung anempfehlen.

Man macht das fragliche Gemenge mit Wasser dünnflüssig, falls es nicht schon diesen Zustand haben sollte, rührt dann gebrannte Magnesia in Ueberschuss ein und unterwirft die Mischung aus einem Kolben oder einer tubulirten Retorte mit gut abgekühlter Vorlage im Chlorcalciumbade (Fig. 42 S. 62 oder Fig. 129 S. 792) der Destillation, bis der Inhalt des Kolbens oder der Retorte ganz dickflüssig geworden. Das Destillat, wenn es alkalisch ist, wird durch behutsames Hinzufügen von aufgelöster reiner Kleesäure neutralisirt und im Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand verdunsten gelassen. Dieser wird mit starkem Weingeiste aufgenommen, wobei etwa vorhandenes kleesaures Ammoniumoxyd ungelöst zurückbleibt, und filtrirt. Das Filtrat wird abermals verdunstet, der Rückstand dann mit Aetznatronlauge versetzt — ist Nicotin oder Coniin vorhanden, so kommt sogleich der diese flüchtigen Alkaloide charakterisirende eigenthümliche widerliche Geruch zum Vorschein. Schüttelt man die alkalische Mischung mit Aether, so geht das Alkaloid in den Aether über und bleibt beim Verdunsten dieses letzteren in Gestalt öliger Tropfen zurück, welche bei Nicotin mit Wasser mischbar sind, nicht aber beim Coniin, dessen Geruch übrigens auch ganz verschieden von dem des Nicotins und viel widerlicher ist.

Prüfung auf narkotische Gifte.

Hat man auf diese Weise nichts von einem flüchtigen Alkaloide aufgefunden, so geht man zur Untersuchung des in der Retorte zurückgebliebenen Rückstandes über. Derselbe wird zu wiederholten Malen mit stärkstem Weingeist siedendheiss ausgezogen. Die geistigen Auszüge werden filtrirt und der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser und etwas Kleesäure aufgenommen, abermals filtrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird von Neuem mit höchst rectificirtem Weingeist aufgenommen, um das etwa vorhandene oxalsaure Ammoniumoxyd, welches in Weingeist unlöslich ist, auszuscheiden. Die weingeistige Lösung wird filtrirt und von Neuem verdunstet. Der Rückstand enthält das etwa vorhandene Alkaloid (Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin) im Zustande von oxalsaurem Salze. Man löst in wenig Wasser auf, giesst die Lösung in ein mit einem Glasstöpsel verschliessbares Glas, giebt sehr behutsam tropfenweise sehr stark verdünnten Salmiakgeist hinzu, bis die Mischung sehr schwach alkalisch reagirt — alle vier genannte Alkaloide geben hierbei einen weissen Niederschlag, daher bei Gegenwart des einen oder des andern die Mischung trübe werden muss. Man giebt hierauf Chloroform hinzu, schüttelt eine Zeit lang anhaltend und lässt dann ruhig stehen — Strychnin, Brucin und Veratrin werden vom Chloroform gelöst, nicht aber das Morphin; wenn letzteres vorhanden ist, bleibt somit die Mischung trübe. Man scheidet nach einiger Zeit mittelst eines mit Hahn versehenen kleinen Scheidetrichters das Chloroform ab, indem man es auf ein kleines Filter abfliessen und aus

Prüfung auf narcotische Gifte.

diesem in ein flaches Glasschälchen abfiltriren lässt, und s'ellt dieses zur Verdunstung auf einem warmes Wasser enthaltenden Gefässe bei Seite. Ist alles Chloroform aus dem kleinen Scheidetrichter abgeflossen, so lässt man die rückständige, bei Gegenwart von Morphin trübe wässerige Mischung in ein anderes kleines Filter abfliessen und süsst zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser aus. Sobald das Abfliessende Kalkwasser nicht mehr trübt (durch Bildung von kleesaurem Kalk), übergiesst man das Filter mit etwas sehr stark verdünnter erwärmter Schwefelsäure, lässt das Abfliessende bei der Temperatur des kochenden Wassers sich concentriren und prüft endlich kleine Antheile davon auf Morphin mit concentrirter Salpetersäure, mit Eisenchloridlösung und mit aufgelöstem iodsauren Kali und Chloroform (vgl. S. 338).

Ergiebt sich nun aus dem Fehlschlagen dieser Prüfungen die Abwesenheit von Morphin, so geht man zu Prüfung der oben erwähnten Chloroformlösung über. Man lässt dieselbe, wie schon erwähnt, verdunsten, nimmt den Rückstand mit einigen Tropfen stark verdünnter Schwefelsäure auf und prüft diese Lösung zunächst durch den Geschmack (Strychnin- und Brucinlösung, besonders erstere, schmecken intensiv bitter, die Veratrinlösung schmeckt nicht bitter, sondern brennend scharf) und darauf mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

S t r y c h n i n zeigt beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure u n m i t t e l b a r keine Färbung (Unterschied vom Salicin, Brucin und Veratrin); giebt man aber mittelst eines Glasstabes ein Minimum aufgelösten chromsauren Kali's hinzu — so entsteht eine blaue, dann violette, dann rothe, endlich grünl che und gelbliche Färbung.

B r u c i n zeigt im Augenblicke des Uebergiessens mit der concentrirten Schwefelsäure eine wenig intensive rosenrothe Färbung.

V e r a t r i n zeigt eine gelbe, allmälig in's Blutrothe, dann Carmoisinrothe und endlich in's Violette übergehende Färbung.

Hat man auf diese Weise das eine oder das andere Alkaloid als Bestandtheil der schwefelsauren Lösung erkannt, so überlässt man den Rest auf einem Uhrglase der freiwilligen Verduustung und bewahrt dann den Rückstand als *Corpus delicti* auf.

VIERTER THEIL.

CHEMISCHE TABELLEN.

Wasser in ein flaches Glasschälchen abfliessen lässt, und stellt, um zur Verdunstung auf einem warmen Wasser enthaltenden Gefässe bei Seite. Ist alles Chloroform aus dem kleinen Schälchen abgedunstet, so löst man die rückständigen [illegible] oder [illegible] wässerige Mischung in ein anderes kleines Gefäss abfliessen und setzt zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser [illegible]. Sobald das ablaufende Kalkwasser nicht mehr eine [illegible] Färbung von [illegible] Kalk [illegible] man die Masse [illegible] sehr stark verdünnter erwärmter Schwefelsäure, lässt das [illegible] bei der Temperatur des kochenden Wassers [illegible] und prüft endlich kleine Antheile davon mit [illegible] concentrirter Schwefelsäure, mit Eisenchloridlösung [illegible] Kali und Chloroform (vgl. S. [illegible]).

Ergiebt sich [illegible] dieser Prüfungen [illegible] so geht man zur Prüfung der [illegible] Flüssigkeit über. Man lässt dieselbe, wie [illegible] verdunsten, nimmt den Rückstand mit [illegible] Lösung [illegible] durch den Geschmack (Strychnin und Brucin [illegible] intensiv bitter, die [illegible] nicht bitter, sondern brennend scharf) [illegible] Schwefelsäure.

Strychnin zeigt beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure [illegible] keine Färbung (Unterschied vom Salicin, [illegible]), giebt man aber mittelst eines Glasstabes [illegible] chromsaurem Kali hinzu — so entsteht eine [illegible] blaue, dann violette, dann rothe, endlich gelbliche und [illegible] Färbung.

Brucin zeigt im Augenblicke des Uebergiessens mit [illegible] eine [illegible] rothe Färbung.

Veratrin [illegible] gelbe, allmälig in's Blutrothe [illegible] Färbung.

Hat man [illegible] das eine oder das andere Alkaloid als Bestandtheil der [illegible] Lösung erkannt, so [illegible] den Rest auf einem Uhrglase zur [illegible] Verdunstung und bewahrt dann den Rückstand als Corpus delicti auf.

I. Tabelle zur Vergleichung der Handelsgewichte verschiedener Länder mit dem Grammengewichte und dem preussischen Gewichte.

Bezeichnung des Landes und des Gewichts.	Werth in Grammen.	Werth in preuss. Gewicht.
Baiern: Handelspfund = 32 Loth	560	1 Pfund $6\frac{1}{3}$ Loth
100 solcher Pfunde = 1 Ctnr.		119,73 Pfund
Bremen: Handelspfund = 32 Loth	498,5	1,06651 „
116 solcher Pfunde = 1 Ctnr.		
Dänemark: Handelspfd. = 32 Lth.	499,259	1,06756 Pfund
100 solcher Pfunde = 1 Ctnr.		106,756 „
England: Handelspfund (*avoir du poids* oder *av. d. p.*)*)......	453,598	31,0343 Loth
112 solcher Pfunde = 1 Ctnr. (*Centweight* oder *Cwt*)......		108,62 Pfund
20 solcher Centweights = 1 Tonne (*Ton av. d. p.*)		$2172\frac{1}{3}$ „
Frankreich: Metrisches Pfund (*livre usuelle*)**)...........	500	34,209 Loth
2 solcher Pfd. = 1 Kilogrmm.	1000	2 Pfd. 4 Lth. $1\frac{2}{3}$ Q.
100 solcher Kilogramme = 1 metrischer Centner.......		213 „ 25 „ $3\frac{1}{3}$ „
Hamburg: Handelspfd. = 32 Lth.	484,17	1,0344 Pfund
112 solcher Pfunde = 1 Ctnr.		115,8519 „
14 solch. Pfd. = 1 Liespfund		14,48 „
Oesterreich: Wiener Handelspfd. = 32 Loth	560,012	1 Pfund $6\frac{1}{3}$ Loth
100 solcher Pfunde = 1 Ctnr.		$119\frac{3}{4}$ Pfund
Preussen: Handelspfund = 32 Loth***)	467,711	
110 solcher Pfunde = 1 Ctnr.		
15 solch. Pfd. = 14 Zollpfund		
1 Handelspfund = 29 Loth $3\frac{1}{3}$ Quentchen Zollgewicht..		
1 Zollgewichtspfund	500	34,209 Loth
100 solch. Pfd. = 1 Zollctnr..		107,143 Pfund
Russland: Handelspfd. = 32 Loth	409,52	$28\frac{2}{3}$ Loth
40 solcher Pfunde = 1 Pud.		35,032 Pfund
Schweden: Victualienpfd. = 32Lth.	425,34	29,1 Loth
20 solch. Pfunde = 1 Liespfd.		18,188 Pfund
6 Liespfund = 1 Centner ...		109,128 „

*) Dieses Handelspfund, 7000 Grane (*Grains*) enthaltend, wird eingetheilt in 16 Unzen à 437,5 Grane, die Unze in 16 Drachmen (*Drams*) à $27\frac{1}{3}$ Grane. Ausserdem ist noch üblich das Troy-Pfund (*Troy-Pound*) zu 5760 Granen; es wird eingetheilt in 12 Unzen, die Unze in 20 Pennyweights (*pwts*) à 24 Grane. Das Troy-Pfund = 373,246 Grammen = 25,537 preuss. Loth dient als Gold-, Silber-, Platin-, Münz-, Edelstein- und Apothekergewicht.

**) Das halbe Kilogramm oder metrische Pfund, = 500 Grammen, gilt als gesetzliche Gewichtseinheit auch an den Grenzen des deutschen Zollvereins (daher die Bezeichnung Zollpfund), ferner im Grossherzogthum Hessen, in Sachsen, Baden und der Schweiz. Es ist in 32 Loth = 128 Quentchen getheilt, und 100 dieser Zollpfunde, oder hessischer, badischer, sächsischer, schweizer Pfunde, bilden den Centner (vgl. oben unter Preussen).

***) Dieses Gewicht, oder das demselben fast gleichkommende alte kölnische, ist gegenwärtig auch im Kurfürstenthum Hessen, in Hannover, Braunschweig, den thüringischen Staaten, Würtemberg und Frankfurt im Handel gebräuchlich.

II. Tabelle zur Vergleichung des Medicinalgewichts verschiedener Länder mit dem Grammengewichte.

Namen des Landes.	Anzahl von Unzen im Pfund.	Werth des Pfundes in Grammen.	Werth der Unze in Grammen.	Werth der Drachme in Grammen.	Werth des Scrupels in Grammen.	Anzahl der Grane im Scrupel.	Werth des Granes in Milligrammen.	Werth des Grammen in Granen.
Baiern	12	360	30	3,750	1,250	20	62,5	16,00
Belgien	12	375	31,250	3,905	1,302	20	65	15,36
England	12	372,931	31,078	3,885	1,295	20	64,7	15,431
Frankreich	12	375	31,250	3,905	1,302	24	65	15,360
Griechenland	12	360	30	3,750	1,250	20	62,5	
Hamburg	12	375,854						
Holland	12	375	31,250	3,905	1,302	20	65	15,36
Nürnberg*)	12	357,854	29,830	3,729	1,243	20	62,15	16,096
Oesterreich	12	420,09	35,001	4,375	1,458	20	73	13,714
Piemont	12	307,418	25,682	3,2023	1,0674	20	53,37	
Preussen**)	12	350,784	29,238	3,6548	1,2183	20	60,91	16,422
Rom	12	339,191	28,266	3,5332	1,1777	20	49,07	
Schweden	12	356,437	29,698	3,7123	1,2375	24	61,87	16,16
Spanien	12	344,822	28,735	3,592	1,197	24	49,89	
Toscana	12	307,418	25,682	3,2023	1,0674	20	53,37	

*) Das Nürnberger Medicinalgewicht ist ausserdem giltig in Bremen, Gotha, Baden, Hessen-Darmstadt, Frankfurt, Würtemberg, Nassau, Waldeck, Dänemark, Norwegen, Schleswig-Holstein.

**) Das preussische Medicinalgewicht ist giltig in Sachsen, Braunschweig, Hannover, Weimar, Mecklenburg, Anhalt, Lippe.

III. Reductionstabelle der Aräometergrade von Baumé,*) Cartier und Beck auf specifische Gewichte bei $12\frac{1}{2}$ ° C. Temperatur.

1) Für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Grade.	Baumé.	Beck.	Grade.	Baumé.	Beck.	Grade.	Baumé.	Beck.
0	1,000	1,0000	26	1,221	1,1806	52	1,566	1,4407
1	1,007	1,0059	27	1,231	1,1888	53	1,583	1,4530
2	1,014	1,0119	28	1,242	1,1972	54	1,601	1,4655
3	1,022	1,0180	29	1,252	1,2057	55	1,618	1,4783
4	1,029	1,0241	30	1,261	1,2143	56	1,638	1,4912
5	1,036	1,0303	31	1,275	1,2230	57	1,659	1,5044
6	1,044	1,0366	32	1,286	1,2319	58	1,678	1,5179
7	1,052	1,0429	33	1,298	1,2409	59	1,698	1,5315
8	1,060	1,0494	34	1,309	1,2500	60	1,718	1,5454
9	1,067	1,0559	35	1,321	1,2593	61	1,739	1,5596
10	1,075	1,0625	36	1,334	1,2687	62	1,760	1,5741
11	1,083	1,0692	37	1,346	1,2782	63	1,782	1,5888
12	1,091	1,0759	38	1,359	1,2879	64	1,804	1,6038
13	1,100	1,0828	39	1,372	1,2977	65	1,827	1,6190
14	1,106	1,0897	40	1,384	1,3077	66	1,850	1,6346
15	1,116	1,0968	41	1,398	1,3178	67	1,874	1,6505
16	1,125	1,1039	42	1,412	1,3281	68	1,898	1,6667
17	1,134	1,1111	43	1,426	1,3386	69	1,922	1,6832
18	1,143	1,1184	44	1,440	1,3492	70	1,947	1,7000
19	1,152	1,1258	45	1,454	1,3600	71	1,973	1,7172
20	1,162	1,1333	46	1,470	1,3710	72	2,000	1,7347
21	1,171	1,1409	47	1,485	1,3821	73		1,7526
22	1,180	1,1489	48	1,501	1,3934	74		1,7708
23	1,190	1,1565	49	1,516	1,4050	75		1,7895
24	1,199	1,1644	50	1,532	1,4167	76		1,8085
25	1,210	1,1724	51	1,549	1,4286			

*) Die Aräometer von Baumé (Apotheker und Professor der Chemie in Paris, starb, 76 Jahr alt, 1804) haben noch jetzt eine ausgebreitete Anwendung. Das eine ist für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser, das andere für leichtere bestimmt. Die Fundamentalpunkte für das erstere bestimmte Baumé durch reines Wasser und eine Lösung von 15 Th. trockenen Kochsalzes in 85 Th. Wasser, theilte den Abstand in 15 gleiche Theile und trug noch 55 solcher Theile auf das untere Ende der Scala. Für das zweite gaben die Fundamentalpunkte reines Wasser und eine Lösung von 1 Th. Kochsalz in 9 Th. Wasser. Den Abstand zwischen beiden theilte Baumé in 10 gleiche Theile, bezeichnete den untersten mit 0, den obersten (dem specifischen Gewichte des Wassers entsprechenden) mit 10, und trug nun noch 40 solcher Theile auf das obere Ende der Scala. Die Temperatur dabei war die mittlere der Luft ohne nähere Bestimmung.

2) Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

Grade.	Baumé.	Cartier.	Beck.	Grade.	Baumé.	Cartier.	Beck.	Grade.	Baumé.	Cartier.	Beck.
0			1,0000	22	0,921	0,921	0,8854	44	0,802		0,7944
1			0,9941	23	0,915	0,914	0,8808	45	0,800		0,7907
2			0,9883	24	0,909	0,908	0,8762	46	0,796		0,7871
3			0,9826	25	0,903	0,901	0,8717	47	0,791		0,7834
4			0,9770	26	0,898	0,895	0,8673	48	0,787		0,7800
5			0,9714	27	0,892	0,889	0,8629	49	0,782		0,7763
6			0,9659	28	0,886	0,883	0,8585	50	0,778		0,7727
7			0,9604	29	0,881	0,877	0,8542	51	0,773		0,7692
8			0,9550	30	0,875	0,871	0,8500	52	0,769		0,7658
9			0,9497	31	0,870	0,865	0,8457	53	0,765		0,7623
10	1,000		0,9444	32	0,864	0,859	0,8415	54	0,760		0,7589
11	0,993		0,9392	33	0,859	0,853	0,8374	55	0,756		0,7556
12	0,986	0,992	0,9340	34	0,854	0,848	0,8333	56	0,752		0,7522
13	0,979	0,985	0,9289	35	0,849	0,842	0,8292	57	0,748		0,7489
14	0,972	0,977	0,9239	36	0,844	0,837	0,8252	58	0,744		0,7456
15	0,966	0,970	0,9189	37	0,838	0,831	0,8212	59	0,739		0,7423
16	0,959	0,962	0,9139	38	0,833	0,826	0,8173	60	0,735		0,7391
17	0,952	0,955	0,9090	39	0,829	0,821	0,8133				
18	0,946	0,948	0,9042	40	0,824	0,815	0,8095				
19	0,940	0,941	0,8994	41	0,819	0,810	0,8061				
20	0,933	0,934	0,8947	42	0,814	0,805	0,8018				
21	0,927	0,928	0,8900	43	0,809	0,800	0,7981				

IV. Tabelle zur Bestimmung der Gewichtsprocente in einer alkoholischen Flüssigkeit nach dem spec. Gewichte derselben bei 15,55° C. nach Fownes.

Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.	Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.	Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.
0,9991	0,5	0,9511	34	0,8769	68
9981	1	9490	35	8745	69
9965	2	9470	36	8721	70
9947	3	9452	37	8696	71
9930	4	9434	38	8672	72
9914	5	9416	39	8649	73
9898	6	9396	40	8625	74
9884	7	9376	41	8603	75
9869	8	9356	42	8581	76
9855	9	9335	43	8557	77
9841	10	9314	44	8533	78
9828	11	9292	45	8508	79
9815	12	9270	46	8483	80
9802	13	9249	47	8459	81
9789	14	9228	48	8434	82
9778	15	9206	49	8408	83
9766	16	9184	50	8382	84
9753	17	9160	51	8357	85
9741	18	9135	52	8331	86
9728	19	9113	53	8305	87
9716	20	9090	54	8279	88
9704	21	9069	55	8254	89
9691	22	9047	56	8228	90
9678	23	9025	57	8199	91
9665	24	9001	58	8172	92
9652	25	8979	59	8145	93
9638	26	8956	60	8118	94
9623	27	8932	61	8089	95
9609	28	8908	62	8061	96
9593	29	8886	63	8031	97
9578	30	8863	64	8001	98
9560	31	8840	65	7969	99
9544	32	8816	66	7938	100
9528	33	8793	67		

V. Tabelle über das spec. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an $HO\,SO^3$ und an wasserfreier Schwefelsäure bei 15° C. nach Bineau.

Säure-hydrat.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Säure-hydrat.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,50
80	1,734	65,30	30	1,223	24,08
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

VI. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenem spec. Gew. bei 15,55° C. nach Ure.

Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,8	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,6	1,146	20,7	1,005	0,8

Mit Benutzung dieser sowie der vorhergehenden und nachfolgenden Tabelle ist es leicht, das Aequivalent irgend einer verdünnten Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure zu berechnen. Man bedürfe z. B. zur Ausführung irgend einer Zersetzung 1 Aeq. reine Schwefelsäure ($SO^3 = 40$) oder 1 Vielfaches oder einen Bruchtheil davon, und wolle dazu gewöhnliche englische Schwefelsäure verwenden, deren spec. Gewicht man bei 15° C. = 1,834 gefunden habe, deren Säuregehalt daher nach Tabelle V = 75,91 % ist, so ist die Rechnung folgende: 75,91 : 100 = 40 : x, also $\frac{100 \times 40}{75,91} = 52,69$, d. h. in 52,69 Gewichtstheilen solcher Säure ist genau 1 Aeq. oder 40 Gewichtsth. reine Säure enthalten. — Officinelle Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht enthält in 100 Th. 27,6 Th. wirkliche Säure, das Aequivalent solcher Säure ist somit = $195\frac{2}{3}$, denn 27,6 : 100 = 54 : 195,65. 3 Aeq. = 324 Silber bedürfen zur Oxydation und Auflösung 4 Aeq. Salpetersäure, folglich von der officinellen Säure 195,65 × 4 oder 782,60 Gewichtstheile. Dieselbe Menge von letzterer Säure ist auch zur Oxydation und Auflösung von 3 Aeq. Kupfer = 95,1 Gewichtsth. erforderlich. Nun sind in einem Doppelthaler sehr nahe 550 Grane Silber und 60 Grane Kupfer enthalten, folglich wird man zur Auflösung eines solchen an officineller Salpetersäure bedürfen 1328,5 + 500 = 1828,5 Grane oder, in Berücksichtigung, dass etwas verdunstet, sehr nahe 4 Unzen.

VII. Tabelle über den Gehalt der flüssigen Chlorwasserstoffsäure an Chlor und trocknem Chlorwasserstoff bei versch. spec. G. bei 15,55° C. nach Ure.

Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure-gas.	Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure-gas.
1,2000	39,675	40,777	1,1226	24,202	24,874
1,1982	39,278	40,369	1,1206	23,805	24,466
1,1964	38,882	39,961	1,1185	23,408	24,058
1,1946	38,485	39,554	1,1164	23,012	23,650
1,1928	38,089	39,146	1,1143	22,615	23,242
1,1910	37,692	38,738	1,1123	22,218	22,834
1,1893	37,296	38,330	1,1102	21,822	22,426
1,1875	36,900	37,923	1,1082	21,425	22,019
1,1857	36,503	37,516	1,1061	21,028	21,611
1,1846	36,107	37,108	1,1041	20,632	21,203
1,1822	35,707	36,700	1,1020	20,235	20,796
1,1802	35,310	36,292	1,1000	19,837	20,388
1,1782	34,913	35,884	1,0980	19,440	19,980
1,1762	34,517	35,476	1,0960	19,044	19,572
1,1741	34,121	35,068	1,0939	18,647	19,165
1,1721	33,724	34,660	1,0919	18,250	18,757
1,1701	33,328	34,252	1,0899	17,854	18,349
1,1681	32,931	33,845	1,0879	17,457	17,941
1,1661	32,535	33,437	1,0859	17,060	17,534
1,1641	32,136	33,029	1,0838	16,664	17,126
1,1620	31,746	32,621	1,0818	16,267	16,718
1,1599	31,343	32,213	1,0798	15,870	16,310
1,1578	30,946	31,805	1,0778	15,474	15,902
1,1557	30,550	31,398	1,0758	15,077	15,494
1,1537	30,153	30,990	1,0738	14,680	15,087
1,1515	29,757	30,582	1,0718	14,284	14,679
1,1494	29,361	30,174	1,0697	13,887	14,271
1,1473	28,964	29,767	1,0677	13,490	13,863
1,1452	28,567	29,359	1,0657	13,094	13,456
1,1431	28,171	28,951	1,0637	12,697	13,049
1,1410	27,772	28,544	1,0617	12,300	12,641
1,1389	27,376	28,136	1,0597	11,903	12,233
1,1369	26,979	27,728	1,0577	11,506	11,825
1,1349	26,583	27,321	1,0557	11,109	11,418
1,1328	26,186	26,913	1,0537	10,712	11,010
1,1308	25,789	26,505	1,0517	10,316	10,602
1,1287	25,392	26,098	1,0497	9,919	10,194
1,1267	24,996	25,690	1,0477	9,522	9,786
1,1247	24,599	25,282	1,0457	9,126	9,379

Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure-gas.	Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure-gas.
1,0437	8,729	8,971	1,0220	4,365	4,486
1,0417	8,332	8,563	1,0200	3,968	4,078
1,0397	7,935	8,155	1,0180	3,571	3,670
1,0377	7,538	7,747	1,0160	3,174	3,262
1,0357	7,141	7,340	1,0140	2,778	2,854
1,0337	6,745	6,932	1,0120	2,381	2,447
1,0318	6,348	6,524	1,0100	1,984	2,039
1,0298	5,951	6,116	1,0080	1,588	1,631
1,0279	5,554	5,709	1,0060	1,191	1,124
1,0259	5,158	5,301	1,0040	0,795	0,816
1,0239	4,762	4,893	1,0020	0,397	0,408

VIII. Tabelle über den Gehalt der Aetznatronlösung an wasserleerem Natron (Natriumoxyd) bei verschiedenen spec. Gew. bei 15° C. nach Tünnermann.*)

Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	Procente.
1,4285	30,220	1,2912	19,945	1,1330	9,066
1,4193	29,616	1,2843	19,341	1,1233	8,462
1,4101	29,011	1,2775	18,730	1,1137	7,857
1,4011	28,407	1,2708	17,132	1,1042	7,253
1,3923	27,802	1,2642	17,528	1,0948	6,648
1,3836	27,200	1,2578	16,923	1,0855	6,944
1,3751	26,594	1,2515	16,319	1,0464	5,540
1,3668	25,989	1,2453	15,814	1,0675	4,835
1,3586	25,385	1,2392	15,110	1,0587	4,231
1,3505	24,780	1,2280	14,506	1,0500	3,626
1,3426	24,176	1,2178	13,901	1,0414	3,022
1,3349	23,572	1,2058	13,297	1,0330	2,418
1,3273	22,967	1,1948	12,692	1,0246	1,813
1,3198	22,363	1,1841	12,088	1,0163	1,209
1,3143	21,884	1,1734	11,484	1,0081	0,604
1,3125	21,894	1,1630	10,879	1,0040	0,302
1,3053	21,154	1,1528	10,275		
1,2982	20,550	1,1428	9,670		

*) Die dieser und den beiden zunächst folgenden Tabellen zum Grunde liegenden Arbeiten finden sich in Trommsdorff's neuem Journal der Pharmacie, B. 18, St. 2. Die Resultate weichen nicht ganz unbedeutend von denen Dalton's ab, was aber wohl zum Theil durch eine Verschiedenheit in der Temperatur, bei welcher die Versuche angestellt wurden, bedingt sein mag.

IX. Tabelle über den Gehalt

der Aetzkalilösung an wasserleerem Kali (Kaliumoxyd) bei verschiedenen spec. Gew. bei 15° C. nach Tünnermann.

Spec. Gewicht.	Kali-procente.	Spec. Gewicht.	Kali-procente.	Spec. Gewicht.	Kali-procente.
1,3300	28,290	1,1979	18,671	1,0819	8,487
1,3131	27,158	1,1838	17,540	1,0703	7,355
1,2966	26,027	1,1702	16,408	1,0589	6,224
1,2805	24,895	1,1568	15,277	1,0478	5,002
1,2648	23,764	1,1437	14,145	1,0369	3,961
1,2493	22,632	1,1308	13,013	1,0260	2,829
1,2342	21,500	1,1182	11,882	1,0153	1,697
1,2268	20,935	1,1059	10,750	1,0050	0,5658
1,2122	19,803	1,0938	9,619		

X. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von kohlensaurem Kali an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann.

Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	Procente.
1,4812	40,504	1,3177	26,432	1,1282	11,748
1,4750	40,139	1,3078	25,454	1,1166	10,769
1,4626	39,160	1,2980	24,475	1,1052	9,760
1,4504	38,181	1,2836	23,496	1,0940	8,811
1,4384	37,202	1,2694	22,517	1,0829	7,832
1,4265	36,223	1,2554	21,538	1,0719	6,853
1,4147	35,244	1,2417	20,539	1,0611	5,874
1,4030	34,265	1,2282	19,580	1,0505	4,895
1,3915	33,286	1,2150	18,601	1,0401	3,916
1,3808	32,307	1,2020	17,622	1,0299	2,934
1,3692	31,328	1,1892	16,643	1,0108	1,958
1,3585	30,349	1,1766	15,664	1,0098	0,979
1,3480	29,360	1,1642	14,685	1,0048	0,489
1,3378	28,391	1,1520	13,706		
1,3277	27,412	1,1400	12,727		

XI. Tabelle über den Gehalt des wässerigen Salmiakgeistes an Ammoniak bei verschiedenen spec. Gewichten bei 14° C. nach Carius.

Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.
0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
0,8981	29,8	0,9139	23,8	0,9321	17,8	0,9527	11,8	0,9757	5,8
0,8986	29,6	0,9145	23,6	0,9327	17,6	0,9534	11,6	0,9765	5,6
0,8991	29,4	0,9150	23,4	0,9333	17,4	0,9542	11,4	0,9773	5,4
0,8996	29,2	0,9156	23,2	0,9340	17,2	0,9549	11,2	0,9781	5,2
0,9001	29,0	0,9162	23,0	0,9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
0,9006	28,8	0,9168	22,8	0,9353	16,8	0,9563	10,8	0,9799	4,8
0,9011	28,6	0,9174	22,6	0,9360	16,6	0,9571	10,6	0,9807	4,6
0,9016	28,4	0,9180	22,4	0,9366	16,4	0,9578	10,4	0,9815	4,4
0,9021	28,2	0,9185	22,2	0,9373	16,2	0,9586	10,2	0,9823	4,2
0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
0,9031	27,8	0,9197	21,8	0,9386	15,8	0,9601	9,8	0,9839	3,8
0,9036	27,6	0,9203	21,6	0,9393	15,6	0,9608	9,6	0,9847	3,6
0,9041	27,4	0,9209	21,4	0,9400	15,4	0,9616	9,4	0,9855	3,4
0,9047	27,2	0,9215	21,2	0,9407	15,2	0,9623	9,2	0,9863	3,2
0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
0,9057	26,8	0,9227	20,8	0,9420	14,8	0,9639	8,8	0,9882	2,8
0,9063	26,6	0,9233	20,6	0,9427	14,6	0,9647	8,6	0,9890	2,6
0,9068	26,4	0,9239	20,4	0,9434	14,4	0,9654	8,4	0,9899	2,4
0,9073	26,2	0,9245	20,2	0,9441	14,2	0,9662	8,2	0,9907	2,2
0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
0,9083	25,8	0,9257	19,8	0,9456	13,8	0,9677	7,8	0,9924	1,8
0,9089	25,6	0,9264	19,6	0,9463	13,6	0,9685	7,6	0,9932	1,6
0,9094	25,4	0,9271	19,4	0,9470	13,4	0,9693	7,4	0,9941	1,4
0,9100	25,2	0,9277	19,2	0,9477	13,2	0,9701	7,2	0,9950	1,2
0,9106	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0
0,9111	24,8	0,9289	18,8	0,9491	12,8	0,9717	6,8	0,9967	0,8
0,9116	24,6	0,9296	18,6	0,9498	12,6	0,9725	6,6	0,9975	0,6
0,9122	24,4	0,9302	18,4	0,9505	12,4	0,9733	6,4	0,9983	0,4
0,9127	24,2	0,9308	18,2	0,9512	12,2	0,9741	6,2	0,9991	0,2

XII. Tabelle über den Siedpunkt wässeriger Salzlösungen bei verschiedenem Salzgehalt nach Legrand (Gmelin's Handbuch I, S. 252).

(Unter dem Querstriche befindet sich der Siedpunkt der gesättigten Lösung.)

Siedp.	Ca Cl	KO Āc	KO CO²	NaOĀc	NaONO⁵	KO NO⁵	Am Cl	2KO, T̄	Siedp.	Na Cl
101°	10,0	10,5	13,0	9,9	9,3	12,2	7,8	26,9	100,5°	4,4
102	16,5	20,0	22,5	17,6	18,7	26,4	13,9	47,2	101	7,7
103	21,6	28,6	31,0	24,1	28,2	42,2	19,7	65,0	101,5	10,8
104	25,8	36,4	38,8	30,5	37,9	59,6	25,2	82,3	102	13,4
105	29,4	43,4	46,1	36,7	47,7	78,3	30,5	100,1	102,5	15,9
106	32,6	49,8	53,1	42,9	57,6	98,2	35,7	118,5	103	18,3
107	35,6	55,8	59,6	49,3	67,7	119,0	41,3	137,3	103,5	20,7
108	38,5	61,6	65,9	55,8	77,9	140,6	47,3	156,5	104	23,1
109	41,3	67,4	71,9	62,4	88,3	163,0	53,5	176,1	104,5	25,5
110	44,0	73,3	77,6	69,2	98,8	185,9	59,9	196,2	105	27,7
111	46,8	79,3	83,0	76,2	109,5	209,2	66,4	216,8	106	31,8
112	49,7	85,3	88,2	83,4	120,3	233,0	73,3	237,9	107	35,8
113	52,8	91,4	93,2	90,9	131,3	257,6	80,8	259,5	108	39,7
114	55,6	97,6	98,0	98,8	142,4	283,3	88,1	281,6	108,4	40,2
115	58,6	103,9	102,8	107,1	153,7	310,2	114,2°:	114,7°:		
116	61,6	110,3	107,5	115,8	165,2	115,9°:	88,9	296,2		
117	64,6	116,8	112,3	125,1	176,8	335,1				
118	67,6	123,4	117,1	134,9	188,6					
119	70,6	130,1	122,0	145,2	200,5					
120	73,6	136,9	127,0	156,1	212,6					
122	79,8	150,8	137,0	175,3	121°:					
124	86,2	165,1	147,1	204,5	224,8					
126	92,4	180,1	157,3	24,4°:						
128	98,2	196,1	167,7	209,0						
130	104,6	213,0	178,1							
132	110,9	230,6	188,8							
136	123,5	267,5	135°:							
140	136,3	308,3	205,0							
144	149,4	354,9								
148	163,2	407,9								
152	178,1	467,6								
156	194,3	534,1								
160	212,1	607,4								
164	231,5	687,6								
168	252,8	775,0								
172	276,1	169°:								
176	301,4	798,2								
179,5	325,0									

ANHANG.

Verbesserungen und Zusätze.

Seite 70, Z. 8 von unten anstatt Mg . . . 12,7 lies: Mg . . . 12,0.
- 75, - 1 - - - Ḧg l.: Ḣg.
- 77, - 1 - - - HA l.: HCl.
- 151 am Schlusse des § 91 ist einzuschalten:

Neuerdings ist es Fr. Wöhler und Sainte-Claire Deville gelungen, auch das Bor krystallisirt zu erhalten, indem sie in einem Kohlentiegel wasserleere Borsäure mit Alumium zusammenschmolzen. Es entsteht borsaure Thonerde, während das reducirte Bor in dem feurig-flüssigen Alumium sich löst und aus dieser Lösung während des Erkaltens und Erstarrens krystallisirt sich abscheidet. Die Krystalle sind durchsichtig, durch geringe Spuren fremder Einmengungen (Kiesel, Kohle, amorphes Bor) bald granatroth, bald honiggelb gefärbt, an Härte, Glanz und Lichtbrechungsvermögen mit dem Diamant wetteifernd, nur mittelst der galvanischen Batterie schmelzbar, beim Erhitzen in Sauerstoffgas nur sehr schwierig oxydirbar. In trockenem Chlorgas erhitzt, verbrennt das krystallisirte Bor jedoch leicht und ohne Rückstand zu gasförmigem Chlorbor. Vor dem Löthrohre zwischen zwei Platinblechen erhitzt, bewirkt es sofort das Schmelzen des Metalls, indem sich nicht schwer schmelzbares Borplatin bildet. Alle Säuren zeigen, im reinen Zustande oder gemischt angewandt, weder in der Kälte noch beim Erhitzen eine Einwirkung. Nur bei starker Rothglühhitze wird es durch saures schwefelsaures Kali zu Borsäure oxydirt, unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefeliger Säure. Durch siedende conc. Aetznatronlauge wird es nicht angegriffen. Aber Natronhydrat und kohlensaures Kali lösen es bei Rothglühhitze langsam auf. Salpetersaures Kali scheint bei dieser Temperatur nicht merklich darauf einzuwirken.

Ausser diesem krystallisirten Bor und dem amorphen Bor, welches, wie oben angegeben, Davy, Thénard und Gay-Lussac kennen gelehrt haben, unterscheiden Wöhler und Sainte-Claire Deville noch graphitartiges Bor, welches beim Auflösen von Boralumium in Salzsäure zurückbleibt, in Bezug auf Form, Glanz und Undurchsichtigkeit dem natürlichen Graphit gleicht und durch eine weit schwierigere Verbrennlichkeit vom amorphen Bor sich wesentlich unterscheidet.

S. 201, Z. 19 v. u. anstatt $C^{74}H^{70}C^{7}$ l.: $C^{74}H^{70}O^{7}$.
- - - 13 - - - $C^{68}St^{66}O^{5}$ l.: $C^{68}H^{66}O^{5}$.
- 202, nach Z. 6 v. o. ist einzuschalten:

Noch eine andere Ansicht von der näheren Zusammensetzung der Neutralfette ist in neuerer Zeit von Berthelot aufgestellt und auch durch viele auf dem Wege des Experiments ermittelte Thatsachen unterstützt worden. Berthelot betrachtet nämlich das Glycerin als Glyceryloxydtrihydrat $= 3HO, C^{6}H^{5}O^{3}$, das Glyceryloxyd selbst aber als ein dreisäuriges organisches Oxyd, welches in den natürlichen Neutralfetten mit drei Aequivalenten von einer fetten Säure verbunden ist, gleichwie z. B. in dem normalen schwefelsauren Eisenoxyd mit 1 Aequiv. Eisenoxyd ($Fe^{2}O^{3}$) drei Aequiv. Schwefelsäure verbunden sind. Die empirische Formel für die Zusammensetzung des Stearins ist nach Berthelot und Heintze $= C^{114}H^{110}O^{12}$, die rationelle $= C^{6}H^{5}O^{3}3C^{36}H^{35}O^{3}$. Bei der Verseifung des Stearins durch Natronhydrat treten für 1 Aequiv. Glyceryloxyd 3 Aeq. Natriumoxyd ein, deren Hydratwasser an das Glyceryloxyd übergehend es in Glycerin ($C^{6}H^{8}O^{6}$) verwandeln. Berthelot nennt das natürliche Stearin Tristearin. Es wird auch künstlich erzeugt, wenn 1 Aequiv. Glycerin und 3 Aequiv. Stearinsäurehydrat (HO, $C^{36}H^{35}O^{3}$ oder $HO\overline{St}$) in höherer Temperatur aufeinander einwirken gelassen werden, wobei gleichzeitig 6 Aequiv. Wasser austreten. Verbindungen von Tristearin mit 1 und 2 Aequiv. Glyceryloxydtrihydrat (Glycerin) sind ebenfalls dargestellt und Mono- und Distearin genannt worden. Ein Gleiches gilt von den übrigen Neutralfetten. So ist dieser Theorie entsprechend das natürliche Palmitin (Margarin)

Tripalmitin oder tripalmitinsaures Glyceryloxyd = $C^6H^5O^3 3C^{32}H^{31}O^3$, das Olein (der wesentliche Gemengtheil des Olivenöls, Mandelöls und anderer nicht trocknender Oele) ist Triolein oder trioleinsaures Glyceryloxyd = $C^6H^5O^3 3C^{36}H^{33}O^3$. Die Neutralfette, welche bei der Verseifung Glycerin liefern, werden im Allgemeinen auch Glyceride genannt.

Die Lücke zwischen dem dreisäurigen Glyceryloxyd und den einsäurigen Aetherbasen (Methyloxyd, Aethyloxyd, Amyloxyd u. s. w.) ist neuerdings durch die von Wurtz gemachte Entdeckung eines zweisäurigen organischen Oxyds ausgefüllt worden, nämlich des Aethylenoxyds = $C^4H^4O^2$, welches mit Essigsäure verbunden erhalten wird, wenn Iod-Aethylen ($C^4H^4I^2$) mit essigsaurem Silberoxyd trocken vermischt wird. Durch Wechselzersetzung entsteht Iodsilber und zweifach-essigsaures Aethylenoxyd, nämlich:

$$C^4H^4I^2 + 2AgOC^4H^3O^3 = 2AgI + C^4H^4O^2 2C^4H^3O^3.$$

Durch Destillation kann letzteres rein gewonnen werden, und stellt dann eine wasserhelle, ganz neutrale, geruchlose Flüssigkeit dar, welche bei 185° siedet, im Wasser untersinkt und mit Kalihydrat erhitzt in essigsaures Kali und die Verbindung $C^4H^6O^4$ sich umwandelt. Diese ist eine dickflüssige ölige Flüssigkeit, welche bei 195° siedet, unzersetzt überdestillirt, mit Wasser und Weingeist mischbar ist und süss schmeckt. Wurtz hat diesen Körper, welcher zum Aethylenoxyd sich verhält wie Glycerin zum Glyceryloxyd, Glykol genannt.

S. 296 zu § 189. Liebig hat darauf hingewiesen, dass es zur Bereitung der Brenzgallussäure weit vortheilhafter sei, der Gallussäure sich zu bedienen, als der Gallusgerbsäure. Sein Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man stark getrocknete Gallussäure mit ihrem doppelten Gewichte gröblich gepulvertem Bimsstein mengt und in einem Kohlensäuregasstrome der trockenen Destillation unterwirft. Bei gut geleiteter Operation werden 31 — 32 Proc. Pyrogallussäure gewonnen (Ann. d. Chemie u. Pharm. CI, S. 47). — Die von Pettenkofer im rohen Holzessig vermuthete Pyrogallussäure ist nach den Versuchen von Pauli und M. Buchner keine solche, sondern Brenzcatechusäure, welche mit der Brenzmoringerbsäure von Wagner identisch und von letzterem auch Oxyphensäure genannt worden ist, weil sie ihrer Zusammensetzung (= $HO, C^{12}H^5O^3$) nach als eine höhere Oxydationsstufe der Phenylsäure (vergl. S. 220) sich verhält. Eine Ueberführung der letzteren in erstere ist aber bis dahin noch nicht gelungen. Die sublimirte Oxyphensäure bildet farblose, stark glänzende rhombische Blättchen, schmilzt bei 111° und verdampft in stechenden, zum Husten reizenden Dämpfen. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung wirkt auf salpetersaure Silberlösung, Gold- und Platinchloridlösung in hohem Grade reducirend ein, Eisenoxydulsalze sind ohne Wirkung darauf, Eisenoxyduloxyd- und Oxydsalze bringen eine schön grüne Färbung hervor, die beim Zusatze von ätzenden und kohlensauren Alkalien in eine prächtig violette übergeht; neutralisirt man das Alkali, so erscheint die Flüssigkeit wieder grün. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien versetzt, besitzt die Oxyphensäure wie die Pyrogallussäure die Eigenschaft, Sauerstoffgas rasch zu absorbiren, so dass man nach Buchners Angabe dieses Verhalten benutzen kann, um den Gehalt eines rohen Holzessigs, welchen Buchner zwischen 0,1 und 0,2 Proc. schwankend fand, an Oxyphensäure quantitativ zu bestimmen. 10 Milligrmm. von der Säure in Wasser gelöst und mit etwas Aetzkalilauge versetzt, absorbirten während 10 — 12 Stunden 3,7 Cubikcentimeter Sauerstoffgas bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand. Die Oxyphensäure ist ein steter Begleiter der Producte der trockenen Destillation des Holzes. Sämmtliche Theeröle, von was immer für einem Siedpunkte, geben mit Wasser geschüttelt, nach Zusatz von Eisenchlorid, die oben beschriebene intensive Reaction. Der Steinkohlentheer dagegen enthält nichts davon (Ann. d. Chemie u. Pharm. XCVI, S. 186). Mit der so eben beschriebenen Oxyphensäure darf übrigens die zuweilen mit gleichem Namen bezeichnete Styphninsäure nicht verwechselt werden, die man durch Behandlung von Schleimharzen, ebenso von Fernambuk-, Gelb- und Sandelholzextract mit Salpetersäure gewinnt und welche Nitro-Oxyphensäure ($HO, C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{(NO^4)_3}O^3$) ist.

S. 333, Z. 11 v. o. anstatt H^{17} l.: H^{16}.
- - - 14 - - - $C^{44}H^{21}$ l.: $C^{42}H^{19}$.
- 339, - 9 - - - 98,7 + 70 = 168,7 l.: 98,7 + 71 = 169,7
und demgemäss ist weiterhin für 20,13 die Zahl 21,97 und für 391,5 die Zahl 392,5 zu setzen.
S. 346, Z. 14 v. u. anstatt 70 l.: 71.
- - - 16 - - - 18,2 l.: 18,27.
- 353, - 14 - - - $C^{20}H^{9}NO^{2}$, Ak l.: $C^{20}H^{9}O^{2}$, Ak.
- 370, - 13 - - - Conitrin l.: Conhydrin.
- 400 nach Z. 19 v. o. ist Folgendes einzuschalten:

Bei Ausführung dieses Reinigungsprocesses der rohen Pottasche hat man ganz besonders darauf zu sehen, nur eine ächte, aus Holzasche abstammende Pottasche, aber keineswegs eine solche, welche aus Runkelrübenzuckermelasse gewonnen worden, in Arbeit zu nehmen. Diese enthält eine nicht unbedeutende Menge kohlensaures Natron (zuweilen bis 20 Proc.) und ist hierdurch zu vielen pharmaceutischen Arbeiten, wo es sich ausschliesslich um die Darstellung von Kaliumverbindungen handelt, ganz ungeeignet. Solchen Natrongehalt im Allgemeinen erkennt man am schnellsten mittelst des Löthrohrs, indem man eine ganz kleine Menge des fraglichen Salzes auf dem Oehre eines Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt oder schmilzt. Pottasche, welche kein Natron enthält oder deren Gehalt davon 2—3 Procente nicht übersteigt, veranlasst eine violette Färbung der äusseren Flamme; ist aber der Natrongehalt grösser, so zeigt sich die bedeutend vergrösserte äussere Flamme röthlichgelb gefärbt. Will man, nachdem man die fragliche Pottasche als reich an Natron erkannt hat, das Verhältniss beider Basen auch quantitativ bestimmen, so kann man folgendermaassen verfahren:

Man wägt 100 Grane von der Pottasche ab, zerreibt diese in einem Mörser mit Ausguss fein, fügt dann von einer abgewogenen Menge conc. Essigs bis zur sauren Reaction, darauf die vierfache Menge vom Ganzen stärksten Weingeistes hinzu, giesst das Ganze auf ein Filter und süsst zuletzt den Rückstand im Filter (schwefelsaure Salze, Chlormetalle, Kieselerde, Sand) wiederholt mit etwas Weingeist aus. Man giesst die Flüssigkeit in eine tarirte Platinschaale oder einen Platintiegel, lässt den Weingeist vollständig verdunsten, setzt darauf zu dem Rückstande eine dem aufgewandten conc. Essig entsprechende Menge officinelle reine Salzsäure (auf 4 conc. Essig von 1,04 spec. Gew. 3 Salzsäure von 1,12) und lässt abermals verdunsten, wobei man zuletzt die Schaale oder den Tiegel allmälig bis nahe zum beginnenden Glühen erhitzt, um hierdurch alle überschüssige Salzsäure auszutreiben. Man lässt erkalten, wägt die Schaale sammt Inhalt und erfährt hierdurch das Gewicht dieses letzteren. Man nimmt hierauf letzteres mit Wasser auf, macht mit etwas Salpetersäure sauer und fällt mit Silberlösung. Das Chlorsilber wird gesammelt, ausgetrocknet, gewogen und aus dessen Gewicht das Chlor berechnet. Letzteres vom Gesammtgewichte der Chlormetalle abgezogen, giebt als Rest das Gewicht des Kaliums und Natriums zusammengenommen. Um nun aus diesen Datis und den bekannten Aequivalentenzahlen des Chlors, des Kaliums und Natriums den aliquoten Theil des Chlors kennen zu lernen, welcher an Kalium und welcher an Natrium gebunden ist, multiplicirt man zunächst das Gewicht der Alkalimetalle (A) mit dem Aequivalent des Chlors (35,5), also $A \times 35{,}5$, sodann multiplicirt man das Aequiv. des Natriums (23,2) mit der die gefundene Gesammtmenge des Chlors (C) ausdrückenden Zahl, also $C \times 23{,}2$, zieht diesen letzten Factor von dem ersteren ab und theilt nun den Rest durch den Unterschied zwischen dem Aequivalent des Kaliums (39,2) und dem Aequiv. des Natriums (also 39,2—23,2 = 16). Der also gefundene Quotient drückt aber den aliquoten Theil der gesammten Chlormenge (C), welcher mit Kalium verbunden ist (c), aus; also

$$\frac{(A \times 35{,}5) - (C \times 23{,}2)}{16} = c.$$

Wird nun die die Gewichtsgrösse c ausdrückende Zahl von der die Gewichtsgrösse C ausdrückenden Zahl abgezogen, so bleibt als Rest das an Natrium gebundene Chlor (c′). c mit 1,95 multiplicirt lehrt die entsprechende Menge an kohlensaurem Kali (k), c′ mit 1,5 multiplicirt die entsprechende Menge kohlensauren

Natrons (n) kennen (vgl. auch **Archiv d. Pharm.** 1855, Bd. 123, S. 266, und 1856, Bd. 138, S. 296).*)

Angenommen die Gesammtmenge der Chloralkalimetalle betrage 66,7 Grane, und das darin mittelst Silberlösung gefundene Chlor 35,5 Gr., so ist das Gesammtgewicht der Alkalimetalle 31,2 Gr., und die weitere Rechnung ist folgende:

1) $31{,}2 \times 35{,}5 = 1107{,}6$	5) $35{,}5 - 17{,}75 = 17{,}75 = c'$
2) $35{,}5 \times 23{,}2 = 823{,}6$	6) $17{,}75 \times 1{,}95 = 34{,}612$
3) $1107{,}6 - 823{,}6 = 284$	7) $17{,}75 \times 1{,}5 = 26{,}625$.
4) $\frac{284}{16} = 17{,}75 = c$	

S. 576. In Betreff des Cadmiums ist noch zu bemerken, dass gegenwärtig das im Handel vorkommende Cadmium nicht selten sehr zinkreich ist, was sich schon durch die bläulichgraue Farbe und grosse Härte zu erkennen giebt, noch deutlicher aber erkannt werden kann, wenn man Etwas von diesem Cadmium in Salpetersäure löst, zu der Lösung doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure, als man Metall angewandt, zufügt, die Mischung eintrocknet, den Rückstand dann mit Wasser aufnimmt und in die Lösung Schwefelwasserstoffgas in Uebermaass einleitet. Das Cadmium fällt als Schwefelcadmium nieder, das Zink bleibt gelöst und kann nach vorgängiger Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammonium ausgefällt werden. Das Schwefelcadmium wird in ein Filter gesammelt, wohl ausgesüsst, dann scharf getrocknet und gewogen. Dessen Gewicht giebt durch 1,287 getheilt als Quotienten die entsprechende Menge Cadmium. Ist man nun genöthigt, solches zinkreiches Cadmium zur Bereitung von Cadmiumsalzen anzuwenden, so kann die Reinigung mit Umgehung des lästigen Schwefelwasserstoffs auch auf die Weise ausgeführt werden, dass man die salpetersaure Lösung des Metalls mit Salmiakgeist bis zum Wiederverschwinden des Anfangs entstehenden weissen Niederschlages versetzt und zu der ammoniakalischen Lösung nun Aetzkalilösung zufügt, so lange als dadurch noch eine Trübung stattfindet. Der Niederschlag ist Cadmiumoxydhydrat, das Zink bleibt in der alkalischen Flüssigkeit zurück. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst und zur Darstellung des beliebigen Cadmiumsalzes verwandt, indem man denselben in der betreffenden Säure löst.

S. 597. Am Schlusse des ersten Absatzes von § 412 ist Folgendes einzuschalten: Eine andere Methode zur Aufschliessung des molybdänsauren Bleioxyds, welche vor der soeben mitgetheilten den Vorzug hat, dass durch dieselbe der selten fehlende Phosphorsäuregehalt des Gelbbleierzes vollständig beseitigt wird, ist von **Wöhler** angegeben worden und besteht darin, dass man das auf dem Reibsteine sehr fein zerriebene Erz in einem eisernen Kessel mit dem vierfachen Gewichte starker Aetznatronlauge erhitzt und darauf allmälig Schwefelblumen hinzufügt. Alles Molybdän geht hierbei als Schwefelsalz in die Lösung über. Wird nun diese letztere mit Wasser verdünnt, filtrirt und darauf mit Salzsäure versetzt, so fällt Alles Schwefelmolybdän als brauner flockiger Niederschlag heraus und kann auf trocknem Wege durch Rösten, oder auf nassem Wege durch Behandlung mit Salpetersäure zu Molybdänsäure oxydirt werden. Die Phosphorsäure ist in der Flüssigkeit, woraus mittelst Salzsäure das Schwefelmolybdän niedergeschlagen worden, zurückgeblieben.

S. 605, Z. 16 v. o. anstatt schwierigen oder l.: schwierigen Schmelzbarkeit oder.
S. 666, Z. 7 v. o. anstatt 13 l.: 14.

*) Den Pharmaceuten, welche sich mit der nähern arithmetischen Entwickelung dieser Rechnungen und überhaupt mit den ersten unentbehrlichen Elementen der Stöchiometrie bekannt machen wollen, empfehle ich als hierzu vorzüglich geeignet: **Albert Frickhinger's** Catechismus der Stöchiometrie.

Sach- und Namen-Register.

Acetaldehyd 233
Acetamid........... 317
Acetas aethylicus ... 246
— amylicus 249
— baryticus 463
— cupricus 572
— kalicus 417
— natricus 450
— plumbicus 582
— sesquiplumbicus. 583
— zincicus 557
Acetates............. 277
Acetin 202
Aceton 277. 278
Acetone 278. 583
Acetum glaciale..... 274
— plumbicum 583
— Plumbi......... 583
— saturninum 583
— radicale 274
Acetyl 238. 277
Acetylchlorid 253
Acetylsäure......... 277
Acetylwasserstoff.... 238
Acidum aceticum 272. 274
— aëreum......... 164
— arsenicum 636
— arseniosum 630
— benzoïcum...... 284
— boracicum...... 151
— boricum........ 151
— borussicum 373
— bromicum 131
— bromhydricum 77. 130
— butyricum 279
— carbonicum..... 164
— chloricum ... 77. 121
— chlorhydricum 77. 123. 126
— chlorosum ... 77. 121
— citricum........ 264
— cyanicum....... 372
Acidum cyanhydricum 373
— dithionicum..... 109
— fluo-hydrico-silicicum 76. 92
— fluorhydricum... 92
— fluoricum....... 92
— fluosiliciсum ... 92
— formicum....... 269
— hydrobromicum . 130
— hydrochloratum . 123. 126
— hydrochloricum . 123
— hydrocyanatum . 373
— hydrocyanicum.. 373
— hydroiodicum ... 134
— hydrothionicum = Acidum sulfhydricum.
— hyperchloricum . 77. 121
— hyperchlorosum . 77. 121
— hyponitrico-nitricum 313
— hyposulfurosum . 109
— iodhydricum . 134. 78
— lacticum........ 267
— malicum........ 265
— muriaticum 126
— nitricum ... 306. 309
— — fumans..... 313
— — fumans rubrum 313
— nitroso-nitricum . 312
— oxalicum ... 258. 259
— phosphaticum ... 146
— phosphoricum... 145
— — ex ossibus . 146
— — glaciale 147
— — officinale ... 147
— — per deliquium 146
— — per ignit. par. 146
Acidum pyrogallicum 296
— selenhydricum .. 77
— silicicum........ 76
— stibicum........ 605
— stibiosum....... 602
— subsulfurosum... 110
— succinicum .. 289. 290
— sulfhydricum 77. 111
— sulfhydrocarbonic. 171
— sulfuricum...... 101
— — anglicum ... 102
— — conc. purum 103
— — conc. rectificat. 103
— — dilutum 104
— — fumans..... 101
— sulfurosum...... 107
— tannicum....... 294
— tartaricum .. 260. 261
— tellurhydricum .. 77
— uvicum 263
— valerianicum.... 281
Aconitin............. 367
Aconitium.......... 367
Aconitsäure......... 265
Acor = Acidum.
Acroleïn.... 201. 206. 215
Acroleïnsäure....... 206
Acrylsäure 206. 215
Aepfelsäure......... 265
Aequivalente, chemische 69
— thermische...... 73
Aequivalentzahlen... 73
Aër fixus........... 164
Aërugo............. 573
— crystallisata..... 572
Aesculetin.......... 182
Aesculin........... 181
Aethal 200
Aether............. 240
Aether aceticus..... 246

Aether amylo-aceticus 247
— — valerianicus. 248
— aneastheticus Aranii 253
— butyricus 248
— chlorhydricus-chloratus 253
— formicus 247
— phosphoratus 145
— purus 240
— sulfuricus 240
Aetherradicale 257
Aetherarten, zusammengesetzte 244
Aethersalze, neutrale einfache 244
AetherischeOele, sauerstoffhaltige 211
— — sauerstofffreie 173
— — schwefelhaltige 214
Aethersäuren 244
Aethionsäure 237
Aethiops 679
— adiposus 679
— antimonialis 711
— cretaceus 679
— gummosus 679
— martialis 520
— mercurialis 709
— mineralis 709
— narcoticus Krielii 709
- per se 679
— saccharatus 679
Aethyl 256. 257
— Aldehyd 233
— Alkohol 226
— Clorür, gechlortes 253
Aethylén 235. 238
Aethylenoxyd 814
Aethylkohlensäure 240
Aethyloxyd 239
— ameisensaures 247
— baldriansaures 248
— bisulfocarbonat 171
— essigsaures 246
— hydrat 240
— Kali, weinsaures 260
Aethylschwefelsäure 239 240
Aethylschwefelsaurer Baryt 240
Aethylschwefelwasserstoffsäure 250
Aethylsulfhydrat=Aethylschwefelwasserstoffsäure.
Aethylsulfür=Schwefeläthyl.
Aetzammoniakflüssigkeit 318
Aeztammoniakflüssigkeit, geistige 321
Aetz-Baryt 458
Aetz-Kali 393. 397
— flüssigkeit 393
— lauge 393
Aetz-Kalk 437
Aetz-Natron 438
— — flüssigkeit 438
— — lauge 438
— Sublimat 690
— lösung 692
Alabaster 475
Alantcampher 213
— stärke 188
Alaun 488. 492
— abgedampfter 490
— concentrirter 490. 493
— gebrannter 493
Alaunbeitzen 492
Alaune 489
Alaunerde 487. 488. 490
— erz 492
— hütten 492
— schiefer 492
Alcarazas 35
Aldehyd 232
Aldehyde 233
— gechlorte 253
Aldehyd-Ammoniak 233 235
— — zweifach schwefeligsaures 389
Aldehyd der Benzoësäure 384
— der Caprinsäure 212
Aldehydharz 395
Alembrotsalz 693
Alloxan 387
Alkali volatile siccum 322
Alkalien 79
Alkalimetalle 79
Alkaloïde 331
— der Cinchoneen 350
— — Colchicaceen 364
— — Ranunculaceen 364
— — Solaneen 364
Strychneen 344
— des Opiums 337
Alkarsin 278
Alkohol 226
Alkohol aceti 226
— deshydrogenatus 232
— Martis 226. 517
— Sulfuris 170
— Vini absolutus 228
Alkoholsäuren 232
Alkohole, Gruppe der 226
Alkoholéne 173. 235
Allotropie 81
Allyl 214
Allyliodür 206. 215
— oxyd 214
— Platinsulfuret 215
— Quecksilbersulfuret 215
— rhodanür 214
— — Ammoniak 215
— sulfür 214
Alumen 488. 492
— ustum 493
Aluminium 80
Alumium 80. 487
Alumium 80. 487. 488
— chlorid 491
— metall 488
— oxyd 487. 490
— — salze 489. 490
Alumina 490
Amalgamationsprocess 659
Amalinsäure 368
Amblygonit 456
Ambrafett 208
Ambreïn 208
Ameisenäther 248
— geist 272
— säure 258. 269
— — -Salze 271
Ametalle 91
Amid 316
— der Isäthionsäure 389
Amidbasen 334
Aminsäuren 318
Ammonia liquida 318
Ammoniacum carbonicum Ph. Bor. 322
— — pyrooleos 323
— cuprico-sulfuricum 572
— hydrochloratum 328
— — ferratum 541
— muriaticum 328
Ammoniak 304. 314
— molybdänsaures 596 597
— Alaun 492. 493
— flüssigkeit 321
— harz 222
— -Magnesia, arsensaure 630
— — phosphorsaure 150
— -Natron, phosphorsaures 723

Ammoniak-Salze 316
— verbindungen, gepaarte 331
— weinstein 414
Ammonium 314
— basen 336
— metall 314
— oxyd 315
— — ameisensaures 317
— — carbaminsaures 316
— — essigsaures 317 324
— — isäthionsaures 389
— — kohlensaures 322
— — lösung, arsensaure 639
— — oxalsaures .. 317
— — salze 316
— -Platinchlorid 650. 304
— -Salze 316
Ammoniumsulfhydrat 326
Ammonium aceticum 324
— bromatum 330
— chloratum 328
— iodatum 330
— succinicum 325
— — pyrooleos... 325
— sulfuratum 326
Amorphismus 24
Amygdalin 179. 379
Amygdalinum 379
Amyl 256. 257
— äther 243
— alkohol 226. 232
— alkoholén 235
— -Baldrianäther ... 248
— -Essigäther 249
— oxyd 239
— — essigsaures .. 249
— — baldriansaures 248
— — hydrat 240
— — schwefelsäure 239. 240
Amylén 256. 257
Amylon 185
Amylum 185
Amylum 185
— iodatum 133
Analyse, chemische .. 717
— hydrochemische . 719
— pyrochemische .. 719
Anchusin 223
Anderthalb-Chlorkohlenstoff 171
— -Schwefeleisen .. 545
Anemonencampfer .. 213
Anemonin 213
Angelicasäure 212
Anhydride 45
Anhydrit 475
Anilin 218
Aniscampfer 213
Anisöl 211. 212
Anstecken 8
Ansteckungsstoffe 87
Anthrazothionsäure .. 436
Antichlor 120
Antimon 81. 597
— asche 617
— basen 337
— chlorid 613
— chlorür 613
— metall 598
— oxyd 602
— — antimonsaures 602. 609
— — -Kali, weinsaures 610
— oxysulfuret 598
— quant. Bestimmung 601
— säure ... 599. 602. 605
— — hydrat .. 606. 608
Antimonige Säure 598 599. 602
Antimoniges Sulfid .. 615
Antimonium 597
— crudum 598. 615
— diaphoreticum ablutum 607
— — non ablut... 607
Anziehung, prädisponirende 15
Anzünden 8
Apatitgesteine 468
Apfelsinenschaalenöl. 210
Aqua Amygdalarum amarar. 379
— antimiasmatica compos. 569
— — simplex 569
— arsenicalis Bietii 639
— — Harlesii 636
— — Pearsonii ... 639
— bromata 130
— Calcariae 471
— chlorata 117
— hydrosulfurata .. 112
— — acidula 113
— hydrothionica ... 112
— Lauro-Cerasi 382
— Magnesiae carbonicae 485. 486
— mercurialis 679
— Pruni Padi 382
— regia 653
Aqua tinta 225
Aquila alba 697
— coelestis 697
Aräometer 42
Aranscher Aether ... 253
Arbutin 181
Arcanum duplicatum 405
Aretuveïn 181
Aretuvin 181
Argentan 563
Argentum 81. 658
— bromatum 673
— chloratum 672
— cyanatum 675
— iodatum 674
— nitricum 664. 666
— vivum 676
Argilla 490
Argillium 487
Aricin 350. 360
Arragonit 472
Arrow-Root 186
Arsen 81. 626
— Auffindung in organ. Gemengen. 782
— Bestimmung 630
— Erkennung im Allgemeinen 627
Arsenbasen 337
— bimethyl 279
— — oxyd 279
— metalle, Erkennung 727
— säure 630. 636
— — -Salze 639
— suboxyd 630
— wasserstoff 628
Arseniates 639
Arsenicum album ... 630
— flavum 640
— rubrum 640
Arsenige Säure .. 626. 630
— — -Salze ... 634
Arseniges Chlorid ... 644
— Iodid 645
— Sulfid 640
Arsenik, gelber 640
— rother 640
— weisser 630
Arsenikblüthe 626
— butter 644
— glas 630
— kies 626
— öl 644
— weinstein 633
Arsenium 81. 626
— iodatum 645
Asa foetida 221
— — öl 221

Asarcampfer 213
Asarin 213
Asbest 482
Asparagin 318
Asphalt 224
— öl, ätherisches .. 217
Athamantin 200
Athmungsprocess 10
Atropin 361
Atropium 361
Augenheilstein 574
Augustinischer Extractionsprocess . 659
Auro-Natrium chloratum 656
Aurum 81
— chloratum acidum 655
— — natronatum . 656
— cyanatum praecipitat 657
— divisum 653
— fulminans 654
— muriaticum 655
— — natronat.... 656
— praecipitatum ... 653
Auslöschen 9
Aussüssen 51
Austerschaalen .. 470. 473
Austrocknungsapparate 34
Auswaschen 51
Azot 299
Azulminsäure 378

Baldrianäther 248
Baldrianöl 210. 211
Baldriansäure 281
— aldehyd 282
Balsame 212
Balsamum Sulfuris .. 100
Bandeisen 514
Baryt 458
— Erkennung 458
— quant. Bestimmung 458
— chlorsaurer 462
— essigsaurer 463
— kohlensaurer.... 460
— salpetersaurer ... 460
— schwefelsaurer .. 459
Baryterde 456
Barytwasser 456
Baryta 456
— acetica 463
— carbonica 460
— caustica 458
— chlorica 462
— muriatica 464
— nitrica 460
— sulfurica 459
Barytium 79. 456
Baryum 79. 456
— haloïdsalze 456
— oxyd 456
— — hydrat 456
— salze 456
— sauerstoffsalze... 456
Baryum 79. 456
— chloratum 464
— oxydatum 456
Basen, anorganische . 331
— organische, stickstoffhaltige 331
— gepaarte 21
Basenbildner 20
Benzaldehyd 384
Benzid 286
Benzid-Kleesäure 286
— -Wasserstoff..... 287
Benzin 218
Benzoates 287
Benzoëäther 384
— säure 284
— — aldehyd 384
— — -Salze 287
— schwefelsäure ... 284
Benzoïcin 202
Benzoïn 382
Benzol 287. 288
Benzon 278. 287
Benzoyl 384
— hydrür 384
— oxyd 287
— säure 287. 384
— wasserstoff=Benzoylhydrür 384
Berlinerblau 543
— basisches 544
— lösliches 544
Bernstein 221. 222
— colophonium 224
— öl 216
— salz, flüchtiges .. 325
— säure 289
— — äther 248
— — -Salze 292
Berthierit 598
Beryll 494. 497
— erde 494
Beryllium 80. 494
— oxyd 494
— salze 494
Beryllium 80. 494
Bestuscheff'sche Tinktur 541
Biboras natricus..... 449
Bicarbonas kalicus .. 402
— natricus 440
Biliphäin 389
Bioxalas kalicus 408
Bismuthum 584
— hydrico-nitricum. 587
— oxydato-nitric. praecipitat 587
— valerianicum 590
Bisulfas kalicus = Kali sulfuric. acid.
Bitartras kalicus = Kali bitartaricum.
— natricus = Natrum bitartaricum.
Bittererde 482
Bittermandelöl, ätherisches 382
— campfer 382
Bittermandelwasser .. 380
Bittersalz 486
Bitterspath 482
Bitterwässer 58
Blättertellur 651
Blattgold 653
Blausäure 373
—, Gegengift für die 379
Blausäure-Salze 372
Blausäurehaltige destill. Wässer 379
Blaustoff 371
Blei 81. 576
— quantit. Bestimmung 579
— arbeit 658
— essig 583
— glätte 577. 579
— glanz 576
— hyperoxyd, braunes 578. 581
— oxyd 578
— — geschmolzenes 579
— — verglastes 579
— — hydrat 580
— — essigsaures 582. 583
— — kohlensaures . 582
— — molybdänsaures 596
— salze 578
Bleisauerstoffsalze ... 578
Bleisuboxyd 577
— sesquioxyd 580
— wasser 584
— weiss 581
— zucker 582
Bleichkalk 476
Bleichprocess 11
Blende 547
Blicksilber 659
Blutlauge 371
Blutlaugensalz, gelbes 371
429
— rothes 431

Blutlaugensalz, Gmelins ... 413
Blutstein ... 532
Bohnenerz ... 513
Bolus, rother und weisser ... 488
Bor ... 151. 813
Boracit ... 152
Borocalcit ... 152
Boras natricus ... 449
Borax ... 449. 723
— säure = Borsäure.
— weinstein ... 416
Borax ... 449
Borneen ... 213
Borneocampher ... 213
Borsäure ... 151
Borum ... 78
Brandöle, flüchtige .. 209
Brandsilber ... 659
Braunbleierz ... 576
— eisenstein ... 513. 522
Brannit ... 503
Braunstein ... 503. 504
— Prüfung des. 506. 507
— metall ... 502
Brausepulver, alkalisches ... 441
Brechweinstein ... 610
Brenzäpfelsäuren ... 266
Brenzcatechusäure 298. 814
— citronensäuren .. 265
— essiggeist ... 278
— fumarsäure ... 266
— gallussäure ... 296
— harnsäure ... 386
— mekonsäure ... 344
— weinsäure ... 411
Brochantit ... 564
Brom ... 77. 129
Bromammonium ... 330
Brombenzoyl ... 384
Bromeisen ... 421
Brometa ... 130
Brometum kalicum 78. 421
Bromkalium ... 78. 421
Bromiod ... 139
Brommetalle ... 130
Bromid ... 130
Bromidum hydricum 77. 130
Bromum ... 77. 129
Bromquecksilber ... 694
Bromsäure ... 131
— — -Salze ... 131
— — Erkennung . 746
Bromsilber ... 659
Bromwasser ... 130
— stoffsäure ... 77. 130
Bromür ... 130
Bronze ... 567
Brucin ... 344. 349
— salze ... 349
Brucium ... 349
Brugnatelli's Knallsilber ... 667
Buntkupfererz ... 564
Butter ... 199
— Alkohol ... 232. 279
— Aether ... 248
— Fett ... 199. 279
— säure ... 279
Butyl ... 280
Butylamin ... 335
Butyl-Oxalsäure ... 280
— -Oxalyl ... 280
Butyryl ... 280
— alkohol ... 279
— imidin ... 335
— säure ... 280
Butyrum Antimonii .. 613
— Arsenici ... 644
— Stanni ... 594
— Zinci = Zincum chlorat.
Cadet's rauchende Flüssigkeit ... 278
Cadmium ... 81. 575. 816
— oxyd ... 575
— , schwefelsaures 576
— — -Salze ... 575
Cadmium ... 816. 81. 575
sulfuricum ... 576
Caffeïnum ... 367
Cajeputöl ... 212
Calcaria caustica ... 470
— carbonica ... 472
— chlorata ... 121. 476
— hypochlorosa ... 476
— muriatica ... 479
— phosphorica ... 474
— sulfurato-stibiata 625
— sulfurica ... 475
— usta ... 470
— viva ... 470
Calcium ... 79. 468
— oxyd ... 468. 470
— — quant. Bestimmung ... 469
— sauerstoffsalze ... 468
Calcium ... 79. 468
— chloratum ... 479
— oxydatum ... 470
— sulfuratum ... 480
Calx Antimonii c. Sulfure ... 625
— extincta ... 471
Camphaminsäure ... 318
Camphene .. 173. 210. 211
Campher ... 210. 211. 213
Campher, flüssiger .. 213
— japanischer ... 213
Campheröl ... 213
— säure ... 213
Camphine ... 211
Camphogen ... 213
Caniramin ... 349
Cantharidencampher . 213
Cantharidin ... 213
Capnomor ... 218
Caprin ... 199
— säure ... 199. 258
Capronin ... 199
— säure ... 199
Capronsäure ... 199. 258
Caput mortuum ... 101
Carbamid ... 316
Carbazotsäure ... 220
Carbo ... 155
— animalis ... 161
— carnis vitulini ... 162
— picae ... 162
— spongiae ... 163
— vegitabilis ... 161
Carbobenzid ... 287
Carbogenium ... 79
Carbolsäure ... 218. 219
Carbonas baryticus .. 460
— calcicus ... 472
— kalicus ... 397
— manganosus ... 510
— natricus ... 438
Carbonates ... 168
Carbonium ... 154
— sesquichloratum . 171
— sulfuratum ... 170
Carbothialdin ... 235
Carbylsulfat ... 236
Cassius-Purpur ... 654
Casslergelb ... 580
Castorin ... 208
Catechu ... 297
— gerbstoff ... 294. 297
— — säure ... 294. 297
Catechusäure ... 297
Cellulose ... 189
Cer ... 80. 495
— oxyd ... 495. 496
— oxydul ... 496
Cererit ... 495
Cerit ... 495
Cerium ... 80. 495
Cerium ... 80
Ceroleïn ... 207
Cerosin ... 208
— säure ... 208
Cerotin ... 207

Cerotinsäure 207
Cerotyloxyd 207
Cerotyloxyd, cerosinsaures 207
Cerussa 581
Cetin 199
Chamäleon, mineralisches 505
Chemie 3
Chilisalpeter 446
Chinaalkaloïde 350
Chinagerbstoff 360
Chinaroth 360
Chinasäure 360
Chinidin 350. 359
— schwefelsaures . . 359
Chinidium 359
— sulfuric. 359
Chinin 350. 352
— baldriansaures . . 357
— chlorwasserstoffsaures 356
— gerbsaures 357
— salzsaures 356
— schwefelsaures . . 354
Chininsalze 353
Chinioidin 355. 358
Chiniodinum 355. 358
Chinium 352
— chlorhydricum . . 356
— hydrochloratum . 356
— hydrochloricum . 356
— muriaticum 356
— sulfuricum 354
— tannicum 357
— valerianicum 357
Chinolin 218. 351
Chinovabitter 361
Chinovasäure 361
Chinovin 361
Chlor 77. 114
Chloracetyl-Chlorwasserstoff 238
Chlorätherin 238
Chlorätherweingeist . 254
Chloräthyl 251
— gechlortes . . . 251. 253
Chloräthylchlorür . . . 251
Chloräthylen 238
Chloral 253
Chloraldehyd 251
Chloralumium 491
Chlorammonium 328
Chlorantimon 599. 613
Chlorarsen 644
Chloras baryticus . . . 462
— kalicus 406
— natricus 447
Chlorauras kalicus . . . 78
Chlorauras natricus 118 656
Chlorbaryum 646
Chlorbenzoyl 384
Chlorcalcium 468. 479
Chlorelayl 238
Chloreta 118
Chlorete 118
Chloretum 118
— ammonicum 328
— baryticum 464
— calcicum 479
— ferrico-ammonic. 541
— ferricum 538
— ferrosum 536
— hydrargyricum . . 690
— hydrargyrosum 690 697
— iodicum 138
— iodosum 138
— kalicum 78. 421
— manganosum 508
— natricum 453
— zincicum 558
Chlorgold 655
Chlorgoldsaures Chlornatrium 656
Chloride 118
Chlorhydras auricus . 655
Chlorida 118
Chloridum arseniosum 644
— auricum 655
— hydricum 77. 118. 123
Chlorige Säure 121
Chlorkaliflüssigkeit . . 449
Chlorkalium 78. 421
Chlorkalk 121. 476
— Prüfung des 478
Chlorkohlenstoff 171
Chlormetalle 118
Chlornatrium 436. 453
Chlornatron 448
— flüssigkeit 449
Chlorochlorsäure 122
Chloroform 254
Chlorogensäure 299
Chloroïde 77
Chloroplatinas kalicus 118
Chlorosalia 118
Chlorosalze 78
Chlorsäure 121
— -Salze 121
— — Erkennung . 745
Chlorschwefel 122
Chlorsilber 672. 724
Chlorstrontium 467
Chlorüberchlorsäure . 122
Chlorüre 118
Chlorum 77
Chlorum hypersulfurat. 123
Chlorverbindungen, überhaupt 118
Chlorvinyl-Chlorwasserstoff 238
Chlorwasser 116
— stoff 77. 123
— — säure . . . 123. 126
— — — als Reagens . . . 742
Chlorzink 558
Cholalsäure 388
Cholsäure 388. 389
Choleinsäure 388. 389
Cholesterin 208. 389
Chrom 80. 497
Chromchlorid 500
Chromalaun 492
— eisen 497
— — stein 497
— farben 499
— gelb 499
— grün 499
Chromium 80
Chrommetall 497
Chromorange 499
Chromoxyd 498
Chromoxydul 498
Chromroth 499
Chromsäure 498
— -Salze 498
— — Erkennung der 500. 746
Chromüberoxyd 498
Chromzinnober 499
Chrysolepinsäure 220
Cinchonin . . . 334. 350. 351
— chlorwasserstoffsaures 352
— gebromtes 334
— gechlortes 334
— salzsaures 352
— schwefelsaures . . 352
Cinchoninsalze 352
Cinchonidin 359
Cinchonium 351
— chlorhydricum . . 352
— hydrochloric. . . . 352
— muriat. 352
— sulfuric. 352
Cineres clavellati 397
Cinis Antimonii 604
— Iovis 595
Cinnabaris 712
Citraconsäure 265
Citronenöl 210. 211
Citronensäure 264
— -Salze 264

Classification der chem. Elemente....... 75
Cobaltum........81. 562
Cobaltum in testis... 626
Codeïn.........337. 341
Codeïnum.......... 341
Coelestin........... 466
Coeruleum berolinense 543
— parisiense...... 543
Cohobation......... 208
Cohobiren.......... 208
Colchicin........... 366
Colchicinum........ 366
Colchicium......... 366
Colcothar Vitrioli... 101
Collodium.......... 192
Columbit........... 496
Columbium......... 496
Comensäure........ 344
Conchae praep...... 473
Condurrit........... 564
Coniin............. 369
Coniinum........... 369
Conhydrin...... 370. 815
Contagien......... 86
Copaivabalsam...... 222
— öl............. 210
Copal........... 221. 222
Cornu Cervi ustum.. 474
Corund.........487. 488
Cremor Tartari = Tart. depurat.
— — solubilis.... 416
Creosot............ 218
Creosotum = Creosot.
Crocus Antimonii... 618
— Martis adstringens 525
— — aperitivus... 523
— Metallorum..... 618
Crystalli Tartari. 261. 410
Cubebin............ 213
Cubebenöl.. 210. 211. 212
Cucculi usti......... 162
Cuprum............ 81
— aceticum....... 572
— aluminat........ 574
— ammoniacale 571. 572
— chlorat. ammon. c. Hydrarg. solut. dil............ 569
— chlorat. ammon. solut. dil........ 569
— oxydatum...... 568
— sulfuricum...... 569
— — ammoniacale 572
Cusconin........350. 360
Cyan............... 371
— alkalimetalle.... 372
— benzoyl........ 384
Cyaneisenkalium, gelbes........ 428
— — rothes...... 429
— eisenzink....... 561
Cyaneta............ 372
Cyanetum aurosum.. 657
— ferricum........ 373
— ferroso-ferricum. 543
— — -hydricum.. 430
— — -kalicum 373. 428
— — -zincicum... 561
— ferrosum....... 373
— hydrargyricum.. 706
— kalico-ferricum.. 431
— kalicum........ 426
— zincicum.... 549. 560
Cyangold........... 657
— — kalium..... 658
Cyanid............. 373
Cyanidum hydricum 372, 373
Cyankalium..... 426. 723
— — Liebig'sches. 434
— metalle......... 372
— — Erkennung 746, 747
— quecksilber..... 706
— säure....... 384. 372
— — hydrat..... 386
— schwermetalle.. 373
— silber.......... 675
— wasserstoff...... 373
— zink........ 549. 560
Cyanür............. 372
Cyanursäure........ 386
— unlösliche...... 386
Cyanogenium....... 372
Cymen............. 213

Dämpfe............ 2
Dampfwärme....... 32
Dampfwäsche....... 204
Daturin............ 361
Delphinin.......... 364
Desrosne's Salz..... 337
Desoxydation....... 13
Destillation......... 58
— trockene....... 62
Destillationsapparate 61, 62
Dextrin............ 187
Diamant........... 155
Diaspor............ 458
Dichtigkeit....... 40. 44
Didym........... 80. 495
Didymium.......... 80
Didymoxyd......... 496
Diffusibilität........ 66
Diffusion........... 66
Dimorphismus...... 30
Dioptas............ 564
Dithionige Säure.... 110
Dithionsäure........ 109
Dolomit............ 482
Doppelcyanmetalle.. 373
Drachenblut........ 223
Dracyl............. 224
Dukaten, holländ.... 652

Eau de Javelle..... 449
— des nègres..... 679
Eichengerbstoff..... 297
Eichelzucker........ 183
Eierschaalen........ 473
Eisessig............ 273
Eisen............. 81. 513
— quant. Bestimmung.......... 517
— alaun.......... 492
— Blausäure, gelbe 431
— — rothe...... 433
— chlorid......... 538
— — lösung..... 539
— chlorür......... 536
— — lösung..... 537
— cyanid......... 543
— cyanür......... 543
— cyanür-Cyanid.. 432
— glanz....... 513. 522
— iodür.......... 542
— mohr....... 520. 521
Eisenoxyd...... 515. 522
— arsensaures.... 626
— essigsaures..... 531
— phosphorsaures.. 529
— pyrophosphorsaures............ 530
— salzsaures...... 538
— schwefelsaures.. 528
— hydrat......... 522
— flüssigkeit...... 531
— — schwefelsaure 528
— -Oxydul, arsensaures.......... 626
Eisenoxydul........ 515
— milchsaures..... 535
— schwefelsaures.. 525
— — gefälltes.... 526
— schwarzes...... 520
— -Oxyd.. 515. 520. 522
— — phosphorsaures, blaues. 529
Eisenoxydulsalze.... 515
Eisenpecherz........ 626
Eisenpulver......... 517
— durch Reduction 518
Eisensäure.......... 515

Eisensauerstoffverbindungen 515
Eisensalmiak 541
Eisentinctur, ätherische 540. 541
Eisenvitriol 525
Eisenweinstein 532
Eläoptén 210. 211
Elaïdin 198
Elaldehyd 234
Elayl 235
— chlorür 238
— gas 235
Electrum 651
Elektrolyse 74
Elektrolyt. Gesetz ... 74
Ellagsäure 296
Emulsin 380
Englisch-Salz 486
Equisetsäure 265
Erbinerde 495
Erbium 80. 495
Erbium 80. 495
Erdmetalle 79
Erinit 564
Erythronium 500
Erythroretin 223
Erzmetalle 80
Esdragonöl 212
Essence de Mirban .. 288
Essig 272
— concentr. 273
— äther 246
— — gechlorter .. 253
— geist=Aceton.
— säure 258. 272
— — brenzliche .. 193
— — concentrirteste 274
— — -Aldehyd ... 233
— — -Salze 277
Euchlor 122
Euchroit 564
Eudialith 494
Euphorbium 222
— harz 223
Eupion 173. 218

Fällung 50
Fällungsmittel 50
Fahlerze 658
Faraday's elektrolytisches Gesetz 74
Farbenlacke 492
Farrenöl, flüchtiges .. 209
Fäulniss 86. 87
Federerz 576
Fel tauri depuratum . 390
— — inspissatum . 389
Feldspath 488
Fenchelöl 211. 212
Ferment 86
Fermentole 209
Ferridcyan 433
— kalium 433
— wasserstoff 433
Ferrocyan 431
— kalium 431
— wasserstoff 431
Ferro-Ammonium tartaricum 534
— kalium cyanat. flavum 428
— — cyanat. rubrum 431
Ferrum 81. 513
— arsenicum 640
— carbonicum 523
— chloratum fuscum 538
— — viride 536
— iodatum saccharat. 542. 543
— muriaticum oxydulat. 536
— oxydato hydricum 522
— — phosphoricum 529
— oxydatum fuscum 522, 524
— — hydricum in Aqua ... 522. 523
— — muriaticum . 538
— — rubrum 525
— — sulfuricum .. 528
— oxydulato-oxydatum 520
— — -sulfur. 521
phosphoricum 529
— — lacticum 535
— oxydulatum 520
— — nigrum 520
— — phosphoricum 529
— phosphoricum coeruleum .. 529
— — album 529
— pulveratum 517
— — Hydrogenio parat. 518
— sesquichloratum . 538
— sulfuratum hydraticum 546
— sulfuricum 525
— tartarisatum 532
Fette 197. 813
Fettoxyd 201
Fettsäure 201
Fettsäurehydrat 200
Fettsäure - Schwefelsäure 200
Fettschwefelsäure ... 200
Fettstoffe, flüchtige .. 208
— — homogene 218
— — pyrogene 209
sauerstofffreie 210
— — sauerstoffhaltige ... 211
— — schwefelhaltige ... 214
— nichtflüchtige ... 197
Feuerluft 5
Fichtenharz 221
Filius Majae 658
Filtration 50
Flamme 9
Elammen, farbige ... 9
Flechtenstärke 199
Fleischkohle 162
Flores Antimonii 603
— — argentei .. 602
— Benzoës=Acidum benzoicum.
— Martis 118
— Salis Ammoniaci martiales 541
— Sulfuris 96
— Viridis Aeris 572
— Zinci 556
Flüssigkeitswärme ... 22
Fluor 76. 91
Fluor-Alkalimetalle .. 92
— Aluminium 488
— Alumium-Fluonatrium 488
— Basen 76
— kiesel -Fluorkalium 392
— kiesel -Fluorwasserstoff 76. 94
— Säuren 76
— Salze 76
— Verbindungen ... 92
Fluoreta 76
Fluoretum kalicum .. 76
Florida 76
Fluoridum hydricum 76. 92
— silicicum 76
Fluorium 76. 91
Fluosilicas sesquifluohydricus 76
— sesquifluokalicus 76
Fluss, schwarzer 412
Flussspath 91
Flussspathgesteine ... 468
Formiates 271
Formyl 254. 271

Formylchlorid 254
— hyperchlorür.... 254
Fortbrennen, das ... 8
Fowler'sche Solution 635
Fraueneis........... 475
Friedrichsd'or....... 652
Frischblei 577
Frischeisen 514
Fruchtgelée's 196
— zucker 175
Fucusöl 209
Fumarsäure......... 266
Furfurol............ 209
Fuseläther 240. 243
— aldehyd 233
— Alkohol.....226. 232
— öl 232
— öle 209

Gährung 86.
— ranzige......... 200
— weinige 175
Gährungserreger 86
— mittel.......... 86
Galbanum 221. 222
Galle 388
Gallenbraun 389
Gallenfarbstoff 389
Gallenfett 208
Gallensäure......... 388
Gallensteine 389
Galläpfelgerbstoff.... 294
— — säure.... 294
Gallitzenstein 556
— blauer.......... 570
Gallusgerbstoff 294
— säure 296
— — gährung 296
Galmei 547
— edler........... 547
Garkupfer 565
Gase 2
Gaultheriaöl 211. 212
Gaultheriasäure 212
Gediegen Tellur 651
Gelbbleierz 596. 816
Gelbeisenstein 522
Gemengtheil 7
Geoghegan'sches Salz 378
Gerben, das 292
Gerbsäure 293
Gerbstoff 292
Gewicht 39
Gewicht, absolutes .. 39
— französisches 40
— metrisches 39
— preussisches 39
— relatives 39
— specifisches 39
Gichtknoten......... 386
Giftfänge 630
— hütten.......... 630
— kies............ 626
— — harter .. 626. 630
— — weicher. 626. 630
Giftmehl 630
Glanzkobalt 562
Glanzmanganerz 503
Glaserz............. 658
Glaskopf 522
Glaubersalz......... 441
Globuli martiati..... 534
Glonoïn 205
Glühen, das 9
Glühlampe.......... 14
Glyceride........... 814
Glycerin 813. 183. 198. 205
Glycerinschwefelsäure 200
Glyceryloxyd 201
Glyceryl - Phosphorsäure 205
— Schwefelsäure... 205
Glycinerde.......... 494
Glycium............ 494
Glycol 814
Glycocoll........... 388
Glycyrrhizin 183
Glykoside 178
Gold 81. 651
— gemünztes...... 652
— Chlorid......... 653
— — salzsaures .. 655
— — saures.. ... 655
— oxyd........... 654
— oxydul 654
— purpur 654
— -Sauerstoffverbindungen......... 654
— säure 654
— schwefel 621
— — salz........ 623
Goulard'sches Wasser 584
Grammengewichte . 39. 40
Granit.............. 1
Graphit 160
Graphites........... 160
— depurat......... 160
Graubraunsteinerz... 503
— spiessglanzerz 597. 615
Grubengas 233. 238
Grünbleierz......... 576
Grünspahn.. 565. 572. 573
Guajakharz 223
Guano 387
Guldisch Silber 651
Gummi............. 183
Gummi elasticum ... 225
Gummi-Gutti........ 222
Gummi-Guttiharz 223
Gummiharze 222
Gusseisen........... 513
Gutta-Perka 225
Gyps............... 475
— gesteine 468

Halbchlorschwefel .. 122
Hahnemann'sches Quecksilberoxydul......... 686. 687
Halhydrat-Wasser ... 44
Halide 201
Halogene 77
Harnblasensteine 386
— säure........... 386
— stoff 385
— — salpetersaurer 385
— zucker 176
Harze 221
Harzöl 224
Harzseifen 223
Hasting's Naphtha... 278
Hausmannit......... 503
Hausseife 204
Helenin 213
Helicin............. 180
Helicoïdin 180
Hepar Antimonii.... 619
— Sulfuris 418
— — calcareum .. 480
— — volatile..... 327
Heveén............. 225
Hippursäure..... 284. 287
Hircin.............. 199
Hirschhorngeist 315
Hirundines ustae 162
Höllenstein 666
Hohöfen............ 513
Holländische Flüssigkeit............ 237
Holzäther 240. 245
— alkohol......... 226
Holzalkoholén....... 235
Holzessig 193. 292
— geist, roher 227
— kohle 161
— Oxaläther 235
— Schwefelsäure... 190
— Substanz 192
— Theer 193. 216
Honigsteinsäure 164
Hornasche 474
Hornsilber 672
Hyacynth........... 494
Hydrargyrum 81. 676
— aceticum 689

Hydrargyrum amidato-bichloratum . 694. 695
— ammoniato-muriatic. 697
— bichloratum corrosiv. 690
— bichloratum ammoniat. 694
— borussicum 707
— chloratum corrosivum 690
— — mite 697
— cyanatum 706
— hemichloratum . . 692
— iodatum flavum . 703
— — rubrum 705
— — viride 703
— monochloratum . 692
— oxydatum rubrum 681
— — muriaticum . 692
— — per praecipitat. purat. . 683
— oxydulatum aceticum 689
— — nigrum 686
— — — purum . 686
— phosphoricum . . . 690
— sulfuricum praecipitat. 685
— stibiato-sulfuratum 711
— sulfuratum nigrum 709
— — rubrum 712
— sulfuricum praecipitat. 685
— tartaricum 690
Hydras baryticus 458
— ferricus 522
— kalicus 392
— natricus 437
Hydrate 44
Hydratwasser 44
Hydrogenoïde 78
Hydrogenium 79. 154
Hydro-Kali tartaricum 262
Hydrothionsäure 112
Hygrometer 33
Hypochloris calcicus . 476
Hyposulfates 109

Ignatiusbohnen 344
Imidbasen 335
Inulin 188
Iod 77. 131
Iod-Aethyl 250
— Ammonium 330
— Arsen 645
— Benzoyl 384
— Chlorid 138
Iod-Chlorür 138
— Gold 656
— Kalium 78. 423
— Metalle 135
— Natrium 455
Iodosalze 78. 135
Iod-Propylen 206. 215
Iod-Quecksilber, gelbes 703. 705
— — grünes 703
— — rothes 705
Iod-Sauerstoffverbindungen 137
— Säure 137. 138
— — -Salze, Erkennung 745
— Schwefel 138
— Silber 674
— Solution, Lugol's 133
— Tinktur 134
Iod und Brom 139
— Verbindungen überhaupt
— Wasserstoff . . 77. 134
Iodauras kalicus 78
Iodeta 135
Iodetum-aurosum 657
— ferrosum 542
— hydrargyricum . . 705
— hydrargyrosum . . 703
— kalicum 78. 423
— natricum 455
Iodidum arseniosum . 645
— hydricum 78. 134
Iodina 131
Iodum 77. 131
— sulfuratum 138
Ipomsäure 224
Iridium 81. 647
— Chlorid 647
— Oxyd 647
— Säure 647
— Sesquichlorür . . . 647
— Sesquioxydul . . . 647
Iridium 81
Isäthionsäure 237
Isomerie 81. 82
Itaconsäure 265
Iungfer-Quecksilber . . 676

Jalappenharz 223
Jalappin 223
Jamesonit 576. 598
Japanische Erde 297
Japonsäure 298
Javelle'sche Lauge . . 449
Jervin 364
Judenpech 224

Kadmium = Cadmium.
Kältemischungen 47
Kaffeegerbstoff . 294. 298
Kaffeesäure 299
Kaffeïn 367
Kakodyl 278
Kakodylsäure 299
Kakothelin 350
Kali = Kaliumoxyd . . 392
Kali, antimonigsaures 618
— antimonsaures 607 749
— blausaures 428
— chlorsaures 406
— chromsaures, gelbes 499
— — rothes 499
— doppelt-kohlensaures 402
— einfach-chromsaures 499
— essigsaures 417
— kleesaures, saures 408
— kohlensaures 397
— — aus Weinstein 400
— — gereinigtes . . 399
— — chemisch-reines 401
— — rohes 397
— salpetersaures . . . 405
— schwefelsaures . . 405
— übermangansaures 511
— — titrirte Lösung desselben . . . 512
— weinsaures, neutrales 412
— weinsaures, saures 410
— zinnsaures 593
— zweifach-chromsaures 498. 499
— zweifach-kleesaures 409
— zweifach-kohlensaures 402
— zweifach-schwefelsaures 307. 724
Kali-Alaun 492. 493
— Hydrat 392
— Salpeter = salpeters. Kali 405
— Salze 392
— Thonerde, schwefelsaure 492
Kali aceticum 417
— bicarbonicum . . . 402
— bichromicum 499
— bioxalicum 408

Kali borussicum..... 4
— carbonicum..... 397
— carbonicum acidulum.......... 402
— carbonicum purissimum......... 401
— causticum... 392. 394
— chloricum... 121. 406
— chromicum flavum 499
— chromicum rubrum.......... 499
— hydricum....... 392
— hydrobromicum . 421
— hydrocyanicum.. 426
— hydroiodicum ... 423
— hypermanganicum 511
— muriaticum..... 421
— nitricum........ 405
— nitricum stibiatum 607
— oxymuriaticum .. 406
— stibicum........ 607
— sulfuricum...... 405
— tartaricum .. 262. 412
— tartaricum acidum 410
— zooticum....... 428
Kalium.......... 79. 390
Kalium-Eisencyanid.. 431
— Eisencyanür 373. 428 429
— Ferridcyanid.... 433
— Ferrocyanür 431
— Goldcyanür..... 658
— Iridiumchlorid... 647
— Oxyd.......... 392
— Oxyd-Hydrat.... 392
— Platinchlorid 392. 650
— Quecksilberiodid 706
— Silbercyanür.... 672
— Sulfhydrat...... 420
Kalium............ 79
Kalium bromatum... 421
— chloratum...... 421
— cyanatum....... 426
— ferro-cyanatum.. 428
— fluo-silicicum.... 76
— iodatum........ 423
— sulfuratum.. 418. 419
Kalk........... 468. 470
Kalk, arsensaurer ... 626
— dreibasisch-phosphorsaurer...... 474
— gebrannter..... 470
— gelöschter...... 471
— harnsaurer...... 386
— kohlensaurer.... 472
— kohlensaurer, animalischer....... 473
— kohlensaurer, chem. reiner.... 473
Kalk, phosphorsaurer 474
— schwefelsaurer .. 475
— unterchlorigsaurer 476
— zerfallener...... 470
Kalk-Gesteine....... 468
— Milch.......... 471
— Schwefelleber... 480
— Spath...... 470. 472
— Stein....... 470. 473
— Wasser......... 471
Kaltbrüchigkeit..... 514
Karlsbadersalz...... 443
Kartoffelstärke...... 186
Karthäuserpulver.... 619
Kaufblei........... 577
Kautschén.......... 225
Kautschin.......... 225
Kautschuck, gemeiner 225
Kautschuckkörper 221. 225
Kelp.............. 131
Kermes minerale.... 619
Ketone............ 278
Kiesel.......... 78. 153
Kieselerde = Kieselsäure.
Kieselfeuchtigkeit ... 154
— fluorkalium..... 76
— fluorwasserstoffsäure.......... 76
— kupfer......... 564
— säure.......... 153
— säure-Salze..... 153
— zinkerz......... 547
Kind's Campfer..... 211
Kino.............. 298
Kinogerbstoff....... 298
Kinogummi......... 298
Kirschlorbeerwasser . 382
Kleesäure....... 164. 258
Kleesäure-Salze..... 260
Kleienöl, flüchtiges .. 209
Knallgas........... 67
Knallgasgebläse..... 67
Knallgold.......... 654
— quecksilber..... 685
— quecksilberoxyd, knallsaures..... 685
— silber.......... 667
— silber, Berthollet'sches......... 663
— silber, Brugnatelli'sches......... 667
Knoblauchöl.... 214. 215
Knochenasche...... 474
Knochenerde....... 474
Knochenkohle....... 162
Kobalt...... 81. 561. 562
Kobaltoxyd......... 562
Kobaltoxydul....... 562
Kobaltoxydulhydrat . 562
— — salpetersaures 724. 738
Kobaltsauerstoffsalze. 562
Kobaltspeise........ 563
Kochsalz........ 436. 453
Königsgelb......... 641
Königswasser....... 655
Kohle.............. 154
Kohle, mineralische . 160
— vegetabilische... 161
Kohlenhydrate...... 174
— oxyd........... 163
— säure.......... 164
— säure-Entwickelungsapparate... 165
— säure-Salze..... 168
— — — Erkennung.. 742
— stickstoffsäure... 220
— wasserstoffgas... 173
Kohlenstoff...... 79. 154
Kohlenstoffbichlorid 172 254
— chlorür......... 171
— hyperchlorür.... 171
— sesquichlorid 171. 253
— sulfid.......... 170
— wasserstoffverbindungen......... 170
Korallen........... 473
Korksäure.......... 190
Krebssteine......... 473
Kreide......... 470. 473
Kreosot........... 218
Krokonsäure.... 164. 259
Krümelzucker....... 176
Kryolith........... 488
Krystallisation...... 24
Krystallisationswasser 45
Krystallsysteme..... 25
Kugellack.......... 492
Kümmelöl.......... 211
Kümmelöl, römisches 212 233
Kupfer.......... 81. 564
— Erkennung..... 567
— quantitat. Bestimmung.......... 567
Kupfer-Alaun....... 574
— Antimonglanz... 598
— Farben, arsenikalische.......... 574
— Glanz.......... 564
— Glimmer.... 626. 564
— Hyperoxyd..... 565
— Kies........... 564
— Lasur.......... 564
— Nickel.......... 562

Kupfer-Oxyd 564. 565. 568 724
— — essigsaures.. 572
— Oxydul..... 564. 565
— — essigsaures . 573
— — Salze....... 565
— Rauch.......... 556
— Salze........... 565
— Schaum........ 626
— Schwärze....... 564
— Sulfür.......... 564
— Vitriol...... 564. 569
— Wasser......... 525
— Wismutherz..... 584

Lac sulfuris......... 100
Lactaminsäure...... 318
Lactas ferrosus...... 535
Lactid.............. 268
Lamotte's Goldtropfen 541
Lana philosophica = Flores Zinci.
Lanthan......... 80. 495
Lanthanoxyd........ 495
Lanthanum......... 80
Lapis calaminaris 547. 553
— causticus chirurgorum............ 394
— divinus......... 574
— haematites...... 522
— infernalis....... 666
— Magnes......... 502
— ophthalmicus St. Ynes........... 574
— Smiridis........ 288
— spurius......... 504
Laurinsäure......... 258
Lavendelöl......... 212
Lebenerzeuger...... 300
Lebensluft.......... 5
Lebererz........... 676
Leder............. 297
Leichtmetalle....... 79
Leidenfrost'sches Phaenomen......... 38
Leimsüss.......... 288
Leiocom........... 187
Leo mitigatus....... 697
Lepidolith.......... 455
Leucolin........... 218
Lichenin........... 188
Lichensäure........ 266
Licht, Drummond'sches 67
Liebig'sches Cyankalium............ 434
Lignose........... 192
Limatura Martis..... 517
Linsenerz....... 564. 626
Lipyloxyd.......... 301
Liqueur de Labarraque 448
Liquor arsenicalis Donovani......... 714
Liquor Ammoniaci aceticus........ 324
— Ammoniaci carbonici.......... 323
— Ammoniaci caustici............ 318
— Ammoniaci pyrocleosi.......... 324
— Ammoniaci succinici.......... 325
— Ammonii acetic.. 324
— Ammonii hydrosulfurati........ 326
— Ammonii benzoici 287
— Ammonii sulfurati Ed. III......... 327
— anaestheticus Aranii............ 253
— antimiasmaticus . 569
— antimiasmaticus Besseri......... 569
— antipodagricus .. 328
— arsenicalis Pearsonii........... 639
— Bellostii........ 688
— Chlori......... 117
— Cornu Cervi succinatus.......... 325
— Cupri ammoniatomuriatici....... 569
— Ferri chlorati... 537
— — oxydati acetici........ 531
— — oxydati muriatici...... 539
— — oxydati sulfurici....... 528
— — phosphorici Schobelti... 530
— — sesquichlorati 539
— ferro-Natri pyrophosphorici..... 530
— Hydrargyri nitrici oxydati..... 685
— — oxydulati nitrici........ 688
— Kali acetici..... 418
— — carbonici... 401
— — caustici..... 393
— — hydrici..... 393
— Natri caustici... 437
— — hydrici..... 437
— Plumbi hydricoacetici.......... 583
— pyrotartaricus... 411
— Silicum......... 154
Liquor Stibii chlorati 613
— Sulfuris fumans Beguini........ 327
— Vini probatorius 113
Lithargyrum........ 579
Lithensäure........ 386
Lithion............. 455
Lithium......... 79. 455
— oxyd....... 455. 456
Lithium......... 79. 455
Lixivium Sanguinis.. 371
Löffelkrautöl....... 214
Lohe............... 297
Lohegerbstoff....... 294
Löslichkeitsverhältnisse............ 48
Lösungen, gesättigte. 48
— übersättigte..... 49
Löthrohr........... 719
— flamme..... 720. 721
— — farbige..... 733
— Reagentien . 723. 725
Louisd'or.......... 652
Luft, atmosphärische 3. 4
— brennbare...... 67
— fixe........ 155. 164
— phlogistisirte.... 299
— verdorbene..... 299
Luftsäure....... 155. 164
Luna.............. 658
— cornuta......... 672
Lustgas=Stickstoffoxydul............ 310

Maass, französisches. 40
— metrisches...... 39
— preusisches..... 39
Mafursäure........ 266
Magnesia.......... 482
— gebrannte...... 483
— kohlensaure.... 484
— schwefelsaure... 486
— weisse......... 484
Magnesia, alba...... 484
— hydrico-carbonica 484
— Muriae......... 485
— nigra....... 502. 504
— Nitri.......... 485
— Salis amari..... 485
— sulfurica........ 486
— usta............ 483
— Vitriariorum.... 504
Magnesit........ 482. 486
Magnesium...... 80. 482
— oxyd....... 482. 483
— salze.......... 482
Magnesium....... 80. 482
Magneteisenstein.... 513
Magnetkies........ 545

Magnium 483
Maisstärke 186
Malachit 564
Malamid 318
Maleïnsäure 266
Mandelbitterstoff 379
Mandelöl, ätherisches 211
233
Mangan 81. 502
— quant. Bestmmg. 504
Manganchlorür 508
— hyperoxyd 503. 504
Manganit 503
Mangankiesel 503
Manganoxyd 502
— — oxydul 504
— — salze 503
Manganoxyde und Salzsäure 505
Manganoxydul 502. 503
— baldriansaures 510
— essigsaures 510
— kohlensaures 510
— salzsaures 508
— schwefelsaures 509
Mangansäure 503
— salze 503. 504
— — Erkennung 746
— sauerstoffverbindungen 503
— spath 503
Manganum 81
Manganum aceticum 510
— carbonicum 510
— hyperoxydat. nativ. 504
— muriaticum 508
— oxydatum nativum 503. 504
— sulfuricum 509
— valerianicum 510
Manganvitriol 509
Manna Metallorum 697
Mannazucker 182
Mannit 183
Marantastärke 186
Marcasita 584
Margarin 199
Margarinsäure 199. 258
Marienglas 475
Marmor 470. 473
Marsh'sche Probe 629
Massicot 580
Mastix 221
Materia perlata Kerkringii 608
Meccabalsam 222
Meconin 337
Meconsäure 343
Meerrettigöl 214
Meerschaum 482
Melangallussäure 296
Melissin 207
Melissinsäure 207
Mellithsäure 164
Menachin 496
Menachit 496
Mennige 580
Mercaptan 250
Mercaptid 250
Mercuramin 684
Mercurius cinereus Blackii 687
— — Moscati 702
— — Saunderi 702
— corrosivus 690
— dulcis 697
— nitrosus liquidus 685. 688
— praecipitatus albus 694
— ruber 681
— ruber praecipit. per se 679
— solubilis Hahnemanni 686
— vitae 603
— vivus 676
Messing 567
Metaantimonsäure 606
Metacetonsäure 205
Metaldehyd 234
Metazinnsäure 594
Metalle 79. 390
— edele 81
— unedele 81
Metalloïde 78
— organogene 78
— oryktogene 78
Metallsaffran 618
Metameconsäure 344
Metapectin 195. 196
Metapectinsäure 196
Metaphosphorsäure 147
Meter 39. 40
Methyl 256. 257
Methyl-Aether 243
— Alkohol 226
— Alkoholén 235
— Chlorür 254
— — gechlortes 254
— Kleesäure 277
— Oxalsäure 277
— Oxalyl 277
— Oxydhydrat 240
— Schwefelsäure 239
240
— Wasserstoff 238
Milchsäure 267
Milchsäureanhydrid 268
Milchzucker 178
Mineralbasen 20
Mineralkermes 619
Mineralöl 216
Mineralpurpur 654
Mineralsäuren 20
Mineralsoda 488
Mineralturpeth 685
Mineralwässer 56—58
Minium 580
Misspickel 626. 630
Molybdän 81. 596
Molybdänglanz 596
— oxyd 596
— oxyd, molybdänsaures 596
— oxydul 596
— säure 596. 597. 816
Molybdaenum 81
Monazit 495
Monothionige Säure = schwefelige Säure.
Monothionsäure = Schwefelsäure.
Monothionsäuren 98
Moosgelée 188
Moringasäure 258
Moringerbstoff 293. 294
Morphin 337
— chlorwasserstoffsaures 341
— essigsaures 340
— salzsaures 341
— schwefelsaures 340
Morphinsalze 337
Morphium 337
— aceticum 340
— chlorhydricum 341
— muriaticum 341
— sulfuricum 340
Murexoïn 368
Murid 129
Muschelschalen 470. 473
Mutterlauge 48
Myricin 207
Myristicinsäure 199
Myrrhe 222

Nadelerz 584
Naphthalin 173. 218
Narceïn 337
Narcotin 342. 363
Narcotinum 342
Natrium 79. 436
Natriumoxyd 437
— — hydrat 437

Natriumoxydsalze = Natronsalze 437
Natrium 79. 436
— chloratum 453
— iodatum 455
Natro-Kali tartaricum 415
Natron 437
— quantitat. Bestimmung 437
— borsaures officinelles 449
— chlorsaures 447
— essigsaures 450
— harnsaures 386
— kohlensaures 438
— phosphorsaures .. 443
— pyrophosphorsaures 445
— salpetersaures ... 446
— salzsaures 453
— schwefelsaures .. 441
— weinsaures, saures 452
— zweibasisch b phosphorsaures 445
— zweifach kohlensaures 440
Natron-Alaun ... 492. 493
— -Kalk 438. 723
— -Lösung, arsensaure 639
— -Salpeter 446
— -Salze 437
— -Weinstein 415
Natronium 436
Natrum aceticum 450
— aceticum crudum 273
— biboricum 449
— bicarbonicum ... 440
— bitartaricum 452
— carbonicum 438
— carbonicum acidulum 440
— causticum 437
— chloratum 448
— chloricum 447
— choleïcum 390
— hydricum 437
— nitricum 446
— phosphoricum offic. 443
— sulfurosum 110
— subsulfuricum ... 441
Nelkenöl 210. 211
Neroliöl 212
Neusilber 563. 567
Neutralsalze 18
Newton's Metall 585
Niccolum 81
Nickel 81. 562
Nickeloxyd 563
— salpetersaures ... 724
— oxydul 563
— Salze 563
— Sauerstoffsalze .. 563
— Wismuthglanz ... 584
Nicotianin 213
Nicotin 363
Nicotinum 363
Niederschlagarbeit ... 576
Nihilum album 553
Niob 80. 496. 497
Niobsäure 497
Niobium 80
Nitras argenticus 664
— baryticus 460
— kalicus 405
— natricus 446
— quadribismuthicus cum Aqua 587
Nitrates 312
Nitrile 317
Nitrilbasen 335
Nitrobenzid 288
Nitrocellulose 191
Nitrogenium 79
Nitroglycerin 205
Nitro-Kalium-Eisencyanid 433
Nitromannit 183
Nitronatriumeisencyanid 433. 434
Nitropikrinsäure 220
Nitroprusside 434
Nitroprussidnatrium 433 434
Nitroprussid-Wasserstoffsäure 434
Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid 434
Nitroxyl 191
Nitrum 405
Nitrum cubicum 446
— lunare 664
— prismaticum 405
— rhomboidale 446
— stibiatum 607
Norerde 494
Norium 80. 494
Norium 80. 494
Ochsengalle 389
Ochsengalle, eingedickte 389
— gereinigte 389
Ochroïterde 495
Oel 197
Oel des ölbildenden Gases 237
Oelbildendes Gas ... 235
Oele 198
— ätherische 209
— flüchtige 209
— nicht trocknende 198
— trocknende 198
Oelsodaseifen 202
Oelsüss oder Oelzucker 183. 198
Oenanthylsäure 258
Oleïn 199
Oleïnsäure 199
Olin 199
Olinsäure 199
Oleum Amygd. aether. 382
— animale 216
— animale aether. . 216
— animale Dippelii 216
— Arsenici 118. 644
— Cornu Cervi foetid. 216
— empyreumatic. Ligni fossilis 216
— Laterum 216
— Ligni empyreumat. 216
— Lini sulfurat. 200
— Martis 539
— Petrae 216
— Philosophorum .. 216
— phosphoratum ... 145
— sulfuris fumans Beguini 327
— Tartari per Deliquium 401
— Vitrioli 101
Olivenerz 626
Olivenit 564
Operment 526. 640
Opian 337. 342
Opianin 337
Opin 337
Opiumalkaloïde 337
Opodeldoc-Seife 204
Orangenblüthöl 210
Oreoselin 200
Osmium 81. 646
Osmium 81
Osmium-Iridium 647
Osmiumsäure 646
Offa Helmontii 323
Ouro-Poudre 648. 651
Oxalium 408
Oxalsäure 258
Oxalsäuresalze 260
Oxamid 317
Oxaminsäure 318
Oxyacida 76

Oxyde 14
— laugenhafte 14
— neutrale 14
— saure 14
Oxyda 76
Oxydation 8
— dunkle 10
— feurige 8
— mittelbare 12
— unvollkommene . 12
— vollkommene . . . 12
Oxydationsflamme . . . 720
Oxydum alumicum . . 490
— calcicum 470
— hydrargyricum 680 681
— hydrargyrosum 680 685
— kalicum 76
— magnesicum 483
— stibicum 602
— zincicum 550
Oxygen 76. 91
Oxygenoïde 76
— absolute 76
— amphotere 76
— ausschliessliche . . 76
Oxyphensäure 814
Oxysalia 76
Oxysulfuretum Ferri cum Magnesia . . 547

Paarling 21
Palladium 81. 648
Palmitin 199. 813
Palmitinsäure 199. 207. 814
Palmwachs 207
Panacea mercurialis . 697
Panchymagogum mercuriale 697
— minerale 697
Papaverin 337
Papin's Topf 36
Paracyan 707
Paraffin 173. 218
Paramaleïnsäure 266
Paramorphin 377
Parapectin 195. 196
Parapectinsäure 196
Patentgelb 580
Pear-Oïl 249
Pechblende 501
Pechöl 224
Pectase 195
Pectin 195
Pectingährung 195
Pectinkörper 194
Pectinsäure 195
Pectose 195
Pectosinsäure 195
Pelargonsäure 258
Pelop 497
Pelopsäure 497
Pentathionsäure 111
Pentathionsäure-Salze 111
Perubalsam 222
Petalit 455
Petinin 218
Petrolen 217
Petroleum 217
Peucedanin 200
Pfefferöl 210
Pfeffermünzöl . . . 211. 212
Pfirsichkernöl 383
Pflanzensäuren 257
Pflanzenschleime 184
Phäoretin 223
Pharmakolith 626
Phenol 218. 219
Phenolschwefelsäure . 220
Phenyl 286
Phenylalkohol 220
Phenylamin 218
Phenylkleesäure 286
Phenyloxalyl 286
Phenyloxyd 287
Phenyloxydhydrat . . . 220
Phenylsäurehydrat . . . 220
Philosophenöl 216
Phloretin 181
Phloridzeïn 181
Phloridzin 181
Phocenin 199
Phosphas ferricus . . . 529
— tricalcicus 474
Phosphatige Säure . . 146
Phosphor 78. 139
Phosphor, farbloser . . 144
— rother 144
Phosphoräther 145
— basen 337
— lösungen 145
— öl 145
— säure 145
Phosphorsäuresalze . . 151
Phosphorsalz 723
Phosphorige Säure . . 144
Phosphorus 78
Photogen 216
Phthor 91
Pikrinsäure 220
Pimarsäure 223
Pininsäure 223
Pix liquida 216
Plagionit 576. 598
Platin 81. 649
Platin-Basen 651
Platin-Chlorid 650
— Chlorür 651
— Drath 722. 732
— Erz, rohes 649
— Mohr 651
— Oxyd 651
— Oxydsalze 651
— Oxydul 651
— — Salze 651
— Salmiak 650
— Schwamm 650
— Schwarz 651
Platinum 81. 649
Plumbago 596
Plumbum 81. 576
— aceticum 582
— — basic. solut . 583
— hyperoxydatum rubrum 580
— hyperoxydatum fuscum 579
Polychrom 182
Polythionsäuren 98
Pomeranzenblüthöl . . 210
Pomeranzenschaalenöl 210
Pompholix 553
Populin 180
Porphyroxin 337
Potassium 390
Pottasche . . . 391. 397. 815
— gereinigte 399
Präcipitation 50
Präcipitat (= Niederschlag) 50
Präcipitat, weisser schmelzbarer 694. 697
— weisser nicht schmelzbarer . . . 694
Principium dulce Oleorum 198
— tingens Coerulei berolin. 372
Propionsäure 205. 258
Propyl-Alkohol 232
Pseudomorphin 337
Puddeleisen 514
Pulvis aerophorus alcalinus 441
— Algarotti 603
— alterans Plumeri 702
— Carthusianorum . 619
— hypnoticus 709
Pyknometer 41
Pyrochlor 495
Pyrogallussäure . 296. 814
Pyroglycerin 205
Pyrolusit 503. 504
Pyromekonsäure 344

Pyrophosphorsäure .. 147
Pyroxyl 191

Quart, berliner...... 39
— preussisches..... 39
Quartation 652
Quartirung.......... 652
Quecksilber 81. 676
— , Gewinnung.... 676
— Chlorid 690
— — basisches ... 693
— — salze 693
— Chlorür. ... 690. 697
— Chlorverbindungen 690
— Cyanid 706
— Iodid........... 705
— Iodür 703
— Iodüriodid...... 705
— Iodverbindungen 703
— Mohr........... 709
— — antimonhaltiger 711
— Oxychlorid.. 683. 693
— Oxyd .. 679. 680. 681
— — blausaures.. 707
— — quecksilberknallsaures . 685
— — salpetersaures 685
— — salzsaures .. 692
— — schwefelsaures......... 685
— Oxydsalze 680
— Oxydul..... 680. 685
— — essigsaures.. 689
— — phosphorsaures......... 690
— — salpetersaures 688
— -Oxydulsalze 680. 748
— -Präcipitat, weisser............. 694
— -Sauerstoffverbindungen......... 680
— -Sublimat, ätzender 690
— — versüsster .. 697
— -Verbindungen .. 679
Quellwasser 54
Quercit............. 181

Radicale, chemische 17
20
Ranzigwerden, das .. 200
Raseneisenstein 513
Rauschgelb 626. 640
Rautenöl 212. 233
Reactionen 718
Reagenspapieren, Prüfung mit 741
Reagentien 718
— pyrochemische 722
725
Realgar 626. 640
Reductionsflamme ... 720
Regulus Antimonii .. 598
Resina Pini empyreumat. liquid...... 216
Rhodallin 215
Rhodan 435
— kalium 435
— wasserstoff...... 435
Rhodeoretin 223
Rhodeoretinolsäure .. 224
Rhodeoretinsäure 223. 224
Rhodium 81. 646
Rhodium 81. 646
Rhodizinsäure ... 164. 258
Rhusma Turcorum .. 481
Ricinstearinsäure 258
Rinnmanns Grün 552
Rösten in der Glasröhre 727
Roharbeit 658
Rohbrüchigkeit...... 514
Roheisen 513
Rohrzucker 177
Rohschwefel 96
Rohstein 658
Rose's Metall 585
Rosenöl 210. 212
Rosettenkupfer 565
Rothbrüchigkeit 514
— eisenstein ... 513. 522
— gültigerz, dunkles 658
— — lichtes...... 658
— kupfererz 564
— salz............ 450
— spiessglanzerz.. 598
Rubin 488
Rubinsäure 298
Rubinschwefel 640
Ruthenium....... 81. 646
Ruthenium....... 81. 646
Ruthenoxyd 646
Ruthensäure 646
Rutil 496

Sabadillin 364
Saccharum Saturni .. 582
Sadebaumöl 210
Sättigungscapacität .. 19
Säuerlinge 56
Säure = saures Oxyd 14
Säurebildner 20
Säuren, anorganische 20
— organische ... 20. 257
— fette 198
— — flüchtige.... 199
Säuren, fette nicht flüchtige........ 199
— gepaarte 21
— mehrbasische ... 72
Sagapen............ 221
Sagostärke.......... 186
Sal Acetosellae 408
— amarum 486
— ammoniacum 315. 328
— — martiatum .. 541
— anglicum 486
— Auri de Gozzi .. 656
— — Figuieri 656
— Cornu cervi depuratum 322
— commune....... 453
— culinare 453
— essentiale Tartari 260
— Gemmae 453
— marinum 453
— microcosmicum.. 723
— mirabile Glauberi 441
— — perlatum ... 443
— Muriae 453
— Seignetti 415
— Succini volatile empyreumat..... 289
— Tartari 400
— Thermarum Carolinarum 443
— volatile Vitrioli narcoticum 152
Sales acetici 277
— ammonici....... 317
— arsenici......... 639
— baryci 456
— barytici......... 456
— benzoici 287
— borussici 372
— cadmici 575
— carbonici 168
— chromici........ 498
— cuprici 565
— cuprosi 565
— formici 271
— hydrargyrici 680
— hydrargyrosi.... 680
— hydrocyanici 372
— hyposulfurici.... 109
— manganosi...... 503
— morphici 340
— muriatici.... 118. 128
— nitrici 312
— oxalici 260
— plumbici........ 578
— strychnici....... 347
— succinici 292
— sulfocarbonici ... 171
— sulfurici 107

Sales sulfurosi 109
Salicin 179
Salicylige Säure..... 180
Saligenin 179. 180
Saliretin........... 180
Salmiak 315. 328
Salmiakgeist 318
— geistiger 321
Salpeteräther 245
Salpeternaphtha 245
Salpetersäure 306
— rothe 312
Salpetersäuresalze ... 317
Salz, Definition 16
Salzäther, leichter ... 251
Salzbildner=Halogene.
Salze, Darstellung... 19
— , Zersetzung der 20
— basische 16
— blausaure....... 3 2
— isomorphe 49
— neutrale 16
— normale 16
— saure.......... 16
Salzsäure 123
— dephlogistisirte.. 114
— oxydirte....... 114
Sandarach 640
Sandarak 221
Sandix 580
Sapphir 488
Sapo antimonialis ... 625
— medicatus....... 202
— stibiatus 625
— venetus......... 202
Sassafrasöl......... 211
Satzmehl 185
Sauerkleesäure = Oxalsäure.
Sauerkleesalz 408
Sauerstoff....... 5. 76. 91
— basen 76
— salze 76
Säuren 76
Scammonium 222
— harz 223
Scheel 595
Scheelium 595
Scheidewasser 652
Scherbenkobalt...... 626
Schleimharze 222
Schleimsäure.... 174. 178
Schleimzucker... 1 5. 177
Schiessbaumwolle ... 191
Schiffspech 224
Schlippe'sches Salz.. 623
Schmalz 197
Schmelzpunkt....... 23
Schmiedeeisen 514
Schmierseifen 204
Schrifterz.......... 651
Schusterpech........ 224
Schwammkohle 163
Schwarzkupfer 565
Schwarzmanganerz .. 503
Schwarzpech........ 224
Schwarzspiessglanzerz 598
Schwefel 77. 94
— gereinigter 98
— gefällter........ 99
Schwefel-Aether 240
— Allyl = Allylsulfür.
— Alkohol 170
— Aethyl 250
— Ammonium 326
— — wasserstoffschwefeliges 326
— Antimon 613
— — amorphes 617 618
— — orangefarbenes 621
Schwefelantimonigsaures Schwefelkalium 618
— Schwefelnatrium 622
Schwefel-Arsen, gelbes 640
— — rothes.. 640
— Balsam...... 97. 100
— Basen = Sulfobasen.
— Benzoyl 384
— Blausäure 436
— Blumen...... 96. 98
— Calcium 480
— Chlorid......... 123
— Chlorür 122
— Cyan........... 435
— Cyankalium = Rhodankalium... 435
— Cyanwasserstoffsäure........... 436
— Eisen 545
— — hydratisches 546
— Kalium 418
— Kies 545
— Kohlensäure 171
— — salze 171
Kohlenstoff 170
— Leber 418
— — reine....... 419
— — rohe 420
— — flüchtige.... 327
— Leberluft=Schwefelwasserstoffgas.
— Milch 99
— Molybdän....... 596
— Quecksilber..... 709
Schwefel-Quecksilber rothes...... 712
— — schwarzes .. 709
— Wässer 58
— Wasserstoff... 76. 111
— — apparate.... 112
— — wasser 112
— — als Reagens 749
— — Schwefelkohlensäure 171
Schwefelige Säure... 107
Schwefelige Säure-Salze........... 109
— — Erkennung . 744
Schwefelsäure....... 101
— englische ... 102. 103
— rauchende 101
— reine, concentrirte 103
— wasserleere 102
Schwefelsäuren = Sulfosäuren 97
Schwefelsäure-Salze 107 736
Schwefelsalze = Sulfosalze 98
— alkalische, Erkennung 743
Schwefelspiessglanzkalk 625
Schweissbarkeit 23
Schweissen 23
Schwererde 456
Schwermetalle 80
Schwefelmetalle 97. 727. 728
Schwerspath 456. 459
Schwerstein......... 595
Sebacylsäure........ 201
Sedlitzersalz 486
Seesalz 436. 453
Seife 198. 814
— grüne 204
— medicinische 202
— venetianische ... 209
Seifen............. 202
Seifenleim 203
Seifenspiritus........ 202
Selen 77. 113
Selenaldin 235
Selenige Säure ... 77. 113
Selenium 77
Selenhydras kalicus.. 77
Selenidum hydricum. 77
Selenietum kalicum . 77
Selen-Kalium 77
— Oxyd 113
— Wasserstoff 77
Senföl, flüchtiges.... 214
Senkwage 42
Serpentin 482. 497

Sicherheitslampe 9
Sieden, das 32
Siedepunkt.... 32. 35 - 38
Silber 81. 658. 725
— quant. Best. 660. 663
Silber-Bromür 673
— Chlorür 671
— Cyanür 674
— Glätte 579
— Glanz 658
— Haloidsalze 662
— Hornerz 658
— Hyperoxyd 662
— Knallsäure 667
— Kupferglanz 658
— Oxyd 662
— — arsensaures . 638
— — salpetersaures 664
— — Salze ... 662. 748
— Salpeter 664
— Suboxyd 662
Silicas kalicus 76
Silicate 78. 154
Silicium 78. 154
Silicium 78. 154
Sinammin 215
Sinapolin 215
Skorodit 626
Smalte 562
Smaragd 494. 497
Smirgel 488
Soda 436
— Alkalimetrische Prüfung derselben 438
Sodaseife 202
Soda 436
— phosphorica 443
Sodium 436
Solaröl 216
Solanin 361
Solutio arsenicalis Fowleri 635
— arsenicalis Donovani 714
Soolsalz 436. 453
Soude 436
Spatheisenstein 513
Spathum ponderosum 459
Speckstein 482
Spiauter 547
Spiessglanz-Asche ... 604
— Butter, flüssige .. 613
— Erz 597
— Glas 604
— Leber 619
— Metall 597
— schweisstreibendes ausgewaschenes .. 607
Spiessglanz, schweisstreibendes unausgewaschenes 606. 607
— Saffran 618
— Seife 625
Spiräaöl 180
Spiräasäure 180. 212
Spiritus Aeruginis ... 573
— aethereus 243
— Aetheris 243
— — chlorati 254
— — nitrosi 246
— Ammoniaci caust. Dzondii 321
— Cornu Cervi foetidus 315
— — Cervi rectificatus ... 324
— — — succinatus 325
— Formicarum 273
— fumans Libavii .. 594
— Mindereri 324
— muriatico - aethereus 245. 246
— Nitri dulcis 245
— pyroaceticus 278
— Salis ammoniaci caustici 318
— — dulcis 254
— Sulfuris fumans Beguini 327
— Tartari 411
— Urinae 315
— Vini absolutus .. 228
— — alcoholisatus 228
— — crudus 229
— — rectificatissimus 228
— — rectificatus .. 229
Spiroylige Säure 180
Spiroyligsaures Methyloxyd 212
Spodumen 455
Sprödglaserz 598. 658
Spuma lupi 595
Stabeisen 514
Stärke, geröstete 187
— Gummi 187
— Mehl 184
— Zucker 176
Stahl 514
— Erz 676
— Kugeln 534
Stannum 81. 591
Stangenschwefel 96
Stanniol 591
Stearin 199. 813
— säure 199. 813
Stearinseife 201. 813
Stearopten 210. 211
Steinkohlenöl, ätherisches 216
Steinöl 217
— rectificirtes 217
Steinsalz 453
Stibio-Kali tartaricum 262
Stibium 81. 597
— oxydatum 602
— — album 608
— sulfuratum aurantiacum 621
— — nigrum 616
— — rubeum 619
Stickstoff 79. 299
Stickstoffbasen 334
— — einfache 334
— — gepaarte 334
Stickstoff-Quecksilber 683 684
Stinkasand 223
Stoff, blauerzeugender 372
Storax, flüssiger 222
Strontianerde 466
— hydrat 467
— salze 466. 467
— salzsaurer 467
— salpetersaurer ... 467
Strontianit 466
— verbindungen ... 466
Strontium 466
Strychnin 344. 345
— chlorwasserstoffsaures 349
— essigsaures 348
— iodsaures 348
— iodwasserstoffsaures 349
— salpetersaures ... 347
— salzsaures 349
— schwefelsaures .. 348
Strychninsalze 347
Strychnium 345
— aceticum 348
— chlorhydricum .. 349
— iodhydricum 349
— iodicum 348
— muriaticum 349
nitricum 347
— sulfuricum 348
Strychnosalkaloide ... 344
Styphninsäure 814
Styrol 289
Sublimat 690
Sublimatum corrosivum 690
Succinates 292
Südseesalpeter 446

Süsserde 494
Sulfamid 316
Sulfaminsaures Ammoniumoxyd 316
Sulfas aluminico-kalicus 492
— baryticus 459
— calcicus 475
— cupricus 569
— ferricus......... 528
— ferrosus 525
— kalicus 405
— magnesicus 486
— manganosus 509
— natricus 441
— trihydrargyricus . 685
— zincicus 553
Sulfates 107
Sulfhydras kalicus ... 77
— — sulfocarbonicus 171
Sulfida 97
Sulfide 97
Sulfidum arseniosum. 640
— carbonicum 170
— hydricum . 77. 97. 111
— stibicum 615. 621
— stibiosum 615
— subarseniosum... 640
Sulfis 109
Sulfites 109
Sulfobasen.......... 98
Sulfocarbonate 171
Sulfocarbonates 171
Sulfocarbonas kalicus 171
Sulfosäuren 97
Sulfosalia........... 98
Sulfosalze 98
Sulfostibias natricus . 622
Sulfur 77. 94
— auratum saponatum 625
— chloratum rubrum 123
— hypochloratum .. 122
— in baculis 96
— iodatum 138
— praecipitatum ... 99
— stibiatum aurantiacum 621
— stibiatum rubeum 619
— sublimatum 96
Sulfüre 98
Sulfureta 98
Sulfurete 98
Sulfuretum calcicum . 480
— kalicum 77. 98
— stibicum 615
Sumpferz 513
Sumpfgas 238
Sylvinsäure 223
Synaptas 380
Syrupus Amyli iodati 133
— Ferri iodati 542

Tabakcampher 213
Talg 197
Tangöl, flüchtiges ... 209
Talgseife 203
Talk 482
Talkerde 482
Talpae ustae........ 162
Tannin 293
Tannomelansäure.... 296
Tantal........... 80. 496
— säure 497
Tantalit 497
Tantalum 80. 496
Tartarus ammoniatus 414
— boraxatus 416
— crudus...... 261. 410
— depuratus ... 261. 410
— emeticus........ 610
— martiatus 532
— natronatus 415
— solubilis ammoniatus 414
— — boraxatus... 416
— stibiatus 610
— tartarisatus 412
— vitriolatus 405
Tartralsäure 263
Tartrelsäure 263
Tartrilsäure......... 263
Tartraminsäure...... 318
Tartras ammonico-ferricus 534
— — kalicus ... 414
— borico-potassicus 417
— hydrico-kalicus 262 410
— — natricus 452
— kalico ferricus .. 532
— kalicus 262. 412
— natrico-kalicus .. 415
— stibioso-kalicus 262 610
Tartrates 362
Taurin 235. 237. 389
Tellur........... 77. 113
Tellurige Säure .. 77. 114
Tellur-Kalium....... 77
— Wasserstoff 77
— Wismutherz 585
Tellurium 77
Telluretum kalicum.. 77
Tellurhydras kalicus . 77
Telluridum hydricum 77
Tellurmetalle 727
Terbinerde 495
Terbium......... 80. 495
Tetramercurammoniumoxydhydrat. 684
Terpentin 222
Terpentinöl 210. 211
Terra foliata tartari . 417
— — tartari crystallisata........ 450
— japonica 297
— Ossium 474
— ponderosa 456
— — salita....... 464
Tetrathionsäure 111
Tetrathionsäuresalze. 111
Thaler 659. 666. 807
Thialdin 235
Thebaïn............ 337
Theïn = Caffein..... 367
Theere 216
Theobromin 367
Thermalwässer...... 58
Thialöl 250
Thierkohle 161
Thieröl, ätherisches . 216
— stinkendes 216
Thiersäuren 257
Thionide 77
Thiosinamin 215
Thon 488
Thonalaun, gemeiner 492
Thonbeitzen 492
Thoneisenstein 513
Thonerde .. 487. 488. 490
— hydratische 492
Thorit 495
Thorerde 495
Thorium......... 80. 495
— oxyd........... 495
Thorium......... 80. 495
Tinctura Antimonii acris 395
— aurea Lamottei.. 541
— Ferri chlorati aetherea.......... 541
— — muriatici oxydulati 537
— Iodi 132
— kalina 395
— nervino-tonica Bestuscheffi 541
— Sulfuris volatilis Hoffmanni 328
Tinkal 499
Tinte, blaue 544
Titan........... 80. 496
— cyanür 496
— oxyd........... 496
— säure 496

Titanum 80
Toluin 224
Topas, ächter 488
— edeler 488
— orientalischer . . . 488
Traubenkirschwasser . 382
— säure 263
— zucker 176
Trinitrocarbolsäure . . 220
Trinitrophenolsäure . . 220
Trinkwasser 54
Triphyllin 456
Tristearin 813
Trithionsäure 110
Trommer'sche Probe 174
Tropfschwefel 96
Tungstein 595
Tungsteinsäure 595
Turnbull's Blau 432
Turner's Gelb 580
Turpethum minerale . 685
Tutia 553

Ueberchlorsäure 121
Ueberiodsäure . . . 137. 138
Uebermangansäure . . 503
— — Salze 746
Ueberschmelzung 22
Umkrystallisiren, das 49
Unguentum cinereum 679
— neapolitanum . . . 679
Unterarseniges Sulfid 640
Unterchlorige Säure . 121
Unterchlorsäure 122
Unterphosphorige Säure 144
Unterlagen, bei Löthrohrversuchen . . . 721
Untersalpetersäure . . . 313
Unterschwefelige Säure 110
— — Salze, Erkennung 744
Unterschwefelsäure . . 109
— — Salze 109
— — — Erkennung . . . 745
Uran 81. 501
— ocker 502
— oxyd 502
— — essigsaures . . 767
— — hydrat 502
— — oxydul 501
Uranpecherz 501. 502
Uransäure 502
Uransauerstoffverbindungen 502
Uranium 81. 501
Urea 385
Urea nitrica 385
Urenin 385
Urenoxyd-Ammoniak 385
Urensäure 386
Urenimid 386
Urilsäure 386

Valerianas amylicus . 248
— zincicus 557
Vanad 80
Vanadin 500. 501
Vanadinoxyd 501
Vanadinoxydsalze . . . 501
Vanadinsäure 501
Vanadinsuboxyd 501
Vanadium 80
Varec 131
Vase aërofuge 167
Veratrin 364
Veratrium 364
Verbindungen, gepaarte 21
Verbrennung 8
— mit Flamme 9
— ohne Flamme . . . 9
Verdampfung 33
Verdrängungsapparat 49
Verdunstung 33
Verdunstungsapparat kälte 33
Vergoldung 654
Verkochen im luftleeren Raume 35
Verpuffung 14
Verwandtschaft, reciproke 50
Verwesung 11
Verzinnen 591
Vinyl 238
— Wasserstoff 238
Viride Aeris 573
Viscin 226
Vitriol blauer 570
— cyprischer 570
— grüner 525
— weisser 556
Vitriolbleierz 576
Vitriolöl 501
Vitriolum album 553
— coeruleum 570
— de Cypro 570
— Martis 525
— Zinci 553
Vitrum Antimonii . . . 604

Wachholderöl . . . 210. 211
Wachsarten 208
Wachs, chinesisches . 207
— japanisches 207
Wärme, gebundene . 22
— latente 22
— relative 31
— specifische 30
Wärmecapacität 30
Wahlanziehung 50
Wallrathalkohol 226
Wasser, physikalische Verhältnisse 22
— chemische Verhältnisse 44
— destillirtes . . . 58. 59
— hartes 53
— mineralisches . . . 56
— weiches 53
Wässer, blausäurehaltige 379
Wasserblei 160. 596
Wasserglas 154
Wasserstoff . . . 64. 78. 154
— bromid 134
— chlorid 123
Wasserstoffeisencyanid 433
Wasserstoffeisencyanür 430
Wasserstoffiodid 134
Wasserstoffsulfid 111
Weichbraunsteinerz . . 503
Weichharze 221
Weichmanganerz 503
Weihrauch 222
Wein-Aether 240
— Aldehyd 232. 233
— — Ammoniak . . 235
— Alkohol 226. 228
— Alkoholén 225
— Ameisenäther . . . 247
— Butteräther 248
Weingeist 228
Wein-Salpeteräther . . 245
— Schwefelsäure = Aethyl-Schwefelsäure 239
— Säure 260. 264
— — Anhydrid . . . 263
— — Salze 262
Weinstein 260. 410
Weinsteinsalz, wesentliches 260
Weinsteinsäure 260
Weissbleierz 576
Weissspiessglanzerz . . 598
Weizenstärke 186
Welter's Bitter 220
Werkblei 577
Wismuth 81. 584
— quantitative Bestimmung 587
Wismuth-Bleierz 585

Wismuth-Glanz 584
— Niederschlag 587
— Ocker 584
— Oxyd 586
— — baldriansaures 590
— — basisch salpetersaures . 587
— — salpetersaures 588
— Oxydul 587
— Säure 587
— Sauerstoffsalze . . 586
Witherit 456
Wolfram 81. 595
— Metall 595
— Oxyd, wolframsaures 595
— Säure 595
Wolframium 81. 595
Würfelerz 626
Wurzelzucker 183

Xanthogensäure 171
Xyloidin 186

Ytterit 495
Yttererde 495
Yttrium 80. 495
Yttrium 80. 495
Yttrotantalit 496

Zaffer 562
Zeichenschrift, chemische 75
Ziegelerz 676
Ziegelöl 217
Zimmtöl 212. 233. 289
Zimmtsäure 289
Zinco - Kalium ferrocyanatum 549
Zincum 81
— aceticum 557
— borussicum . . 560. 561
— cyanatum 549. 560. 561
— — sine ferro . . 560
— chloratum 558
— hydrico - carbonicum 551
— hydrocyanatum . . 561
— hydrocyanatum Huflandi 549
— — sine ferro . . 549
— hydrocyanicum . . 560
— muriaticum 558
— oxydatum 550
— — via sicca paratum 550
— — sulfuricum . . 553
— tannicum 557
— valerianicum 557
— zooticum 561
Zink 81. 547
— quantitative Bestimmung 549
— blausaures 560
Zink-Blende 547
— Blumen 548. 550
— Chlorid 550
— Eisencyanür 560. 561
Zinkenit 598. 576
Zink-Grün 552
— Oxyd 548. 550
— — baldriansaures 557
— — essigsaures . 557
— — kohlensaures 551
— — schwefelsaures 553
Zink-Salze 548
— Spath 547
— Vitriol 553
— Weiss 530
Zinn 81. 591. 725
— Asche 591. 595
— Chlorid 593
— Chlorür 592
— Folie 591
— Oxyd 591. 594
Zinnoxyd-Kali 593
— hydrat 594
Zinnoxydoxydul 592
Zinnsäure 594
Zinnsalz 592
Zinnstein 591
Zinnober 709. 712
Zinnober, natürlicher 676
Zirkon 494
Zirkonerde 494
Zirkonium 80. 494
Zirkoniumoxyd 494
Zirkonium 80. 494
Zoogen 300
Zucker 174
Zuckerarten 174
— uneigentliche . . . 182
Zuckersäure 174

Beachtenswerthe Werke
medicinischen und naturwissenschaftlichen Inhalts.

Benedict, Dr. T. W. G., Lehrbuch der allgemeinen Chirurgie und Operationslehre. 3 Thlr.

Beschorner, Dr. Fr., der Weichselzopf, statistisch u. physiologisch. Geh. 15 Sgr.

Büttner, R., Hülfstabellen für den praktischen Cursus der qualitativ-chemischen Analyse. Cart. 20 Sgr.

Duflos, Dr. A., Werke über Chemie. Siehe deren Nachweis gegenüber dem Titel dieses Werkes.

Duflos, Dr. A., und Hirsch, A. G., das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organischen Körpern. 15 Sgr.

Göppert, Dr. H. R., Uebersicht der fossilen Flora Schlesiens. Bildet einen Abschnitt von „Fr. Wimmer's Beiträge zur schlesischen Flora" und wird getrennt nicht abgegeben. Vergleiche unten.

Lallemant, Dr. Robert, das gelbe Fieber, in seinen Haupterscheinungen nach eigenen Beobachtungen und Erfahrungen dargestellt. 20 Bogen gr. 8. Erscheint im Februar 1857.

Das Mineralreich. Oryktognosie und Geognosie. Mit 330 Abbildungen. Geh. 15 Sgr. Cart. 17½ Sgr.

Otto, Ad. Guil., Monstrorum sexcentorum descriptio anatomica. Accedunt CI. imagines XXX tabulis inscriptae. Et sub titulo: Museum anatomico-pathologicum Vratislaviense. 90 Bogen Text und 30 Kupfertafeln. Imperial-Fol. Geb. 55 Thlr.

Otto, Ad. Wilh., neues Verzeichniss der anatomischen Sammlung des Königl. Anatomie-Instituts zu Breslau. Zweite Auflage. Geh. 1¼ Thlr.

Das Pflanzenreich, nach dem Linné'schen System dargestellt. Von Dr. Fr. Wimmer. Mit 418 Abbildungen. Geh. 15 Sgr. Cart. 17½ Sgr.

Das Pflanzenreich, nach dem natürlichen System dargestellt. Von Dr. Fr. Wimmer. Mit 383 Abbildnngen. Geh. 25 Sgr. Cart. 27½ Sgr.

Theophrasti Eresii historia plantarum. Emendavit, cum adnotatione critica edidit Fr. Wimmer. Geh. 3 Thlr.

Websky, M., Schule der Lustfeuerwerkerei. Ein Vermächtniss an die Freunde und Dilettanten dieser Kunst. Mit Holzschnitten. 1 Thlr. Nebst Supplement: Zur Lustfeuerwerkerei. 1⅓ Thlr.

Wimmer, Dr. Fr., neueste Flora von Schlesien, preussischen u. österreichischen Antheils. Dritte, neu redigirte und wesentlich bereicherte Ausgabe. Vollständig in Einem Bande. Erscheint im Laufe des Jahres 1857.

Wimmer, Dr. Fr., Beiträge zur Flora von Schlesien, zur Geschichte und Geographie derselben, verbunden mit einer Anleitung zu botanischen Excursionen in Schlesien, zum Sammeln, Bestimmen, Trocknen und Aufbewahren der Pflanzen. Nebst einer Uebersicht der fossilen Flora Schlesiens von H. R. Göppert. 1 Thlr.

Aus dem Verlage von Ferdinand Hirt in Breslau.

Zu beziehen durch jede namhafte Buchhandlung des In- und Auslandes.

Duflos, Adolf,

Chemisches Apothekerbuch Theorie und Praxis der in pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden chemischen Arbeiten

Breslau 1857

M.med. 261 d
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10286283-6